

THESE PRESENTEE A L'UNIVERSITE PARIS 7

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

(SPECIALITE: CHIMIE DE LA POLLUTION)

par: **Rémi LOSNO**

**"CHIMIE D'ELEMENTS MINERAUX EN TRACES  
DANS LES PLUIES MEDITERRANEENNES"**

présentée le 24 mai 1989 devant la commission d'examen

MM.	G. MOUVIER,	Président
	G. BERGAMETTI,	Rapporteur
	P. BUAT-MENARD,	Rapporteur
	B. BIGOT,	Examineur
	R. DELMAS,	Examineur
	T.D. JICKELLS,	Examineur

Directeur de thèse: G. Bergametti

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	5
RÉSUMÉ :.....	6
ABSTRACT :.....	8
INTRODUCTION.....	9
A: ÉLABORATION DES DONNÉES.....	12
I) CHIMIE DES PRECIPITATIONS :.....	13
1/ Relations avec la littérature :.....	13
2/ Principaux facteurs gouvernant la partition soluble- insoluble :.....	14
II) METHODOLOGIE:.....	18
1/ Définition des quantités à mesurer.....	18
2/ Choix du site des prélèvements.....	20
3/ Matériel et conditions de prélèvement.....	22
III) COLLECTE DES ECHANTILLONS :.....	24
1/ Conditions de propreté.....	24
2/ Préparation du matériel de prélèvement, protocole de lavage.....	24
3/ Protocole de collecte des échantillons d'eau de pluie.....	26
4/ Prélèvement de l'aérosol.....	27
5/ Contrôle de contamination.....	28
IV) ANALYSE DE LA FRACTION SOLUBLE DES PRECIPITATIONS :.....	29
1/ Mesures sur le terrain.....	29
2/ Analyse des carbonates par titration acide.....	29
3/ Analyse des anions Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> et SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> par chromatographie ionique.....	32
4/ Dosage colorimétrique de l'ammonium, des phosphates et de la silice dissoute.....	33
a) Dosage de l'ammonium.....	33
b) Analyse des phosphates.....	33
c) Analyse de la silice dissoute.....	34
5/ Dosage en absorption atomique de flamme.....	35
6/ Dosage en absorption atomique en four.....	36

7/ Conclusion sur l'analyse des solutions.....	39
V) ANALYSE DE LA FRACTION INSOLUBLE DES PRECIPITATIONS.....	41
1/ Analyse de Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Zn, par spectrométrie de fluorescence X.....	41
2/ Analyse de Na, Mg, Cu, Pb, par spectrométrie d'absorption atomique.....	44
VI) ANALYSE DE L'AEROSOL :.....	46
<b>B: ETUDE GLOBALE DES RÉSULTATS OBTENUS, ORIGINE DE LA MATIÈRE DISSOUTE DANS LA PLUIE.....</b>	<b>47</b>
I) PROCESSUS DE FORMATION DE LA PLUIE, ABATTEMENT DE L'AEROSOL:..	48
1/ Aspect physique :.....	48
2/ Interactions chimiques :.....	51
3/ L'abattement :.....	52
4/ Expression des résultats :.....	54
II) COMPOSITION ET ORIGINE DES PLUIES :.....	57
1/ Présentation des données :.....	57
2/ Les sources de matière :.....	61
3/ Etude quantitative des sources, traceurs de source :.....	62
a) étude générale.....	62
b) choix des modèles de source.....	67
c) application aux pluies méditerranéennes collectées à Capo Cavallo.....	69
4/ Trajectographie des masses d'air :.....	74
5/ Conclusion sur les sources de matière :.....	76
III) LIAISON ENTRE LES PLUIES ET LES AEROSOLS:.....	77
1/ Etude des rapports élémentaires moyens.....	77
2/ Etude temporelle des variations de l'aérosol: mise en évidence des fronts et liaisons avec les précipitations.....	82
3/ Conclusion sur l'abattement :.....	85
IV) BALANCES IONIQUES:.....	86
1/ Généralités:.....	86
2/ Origine des ions en solution:.....	91
3/ pH, interaction avec la balance ionique:.....	95
<b>C: PARTITION SOLUBLE-INSOLUBLE DANS LES PLUIES.....</b>	<b>97</b>
I) ASPECT THERMODYNAMIQUE:.....	98
1) Relations entre la concentration élémentaire totale, la	

<i>spéciation des éléments et leur activité.....</i>	<i>98</i>
a) Principaux ligands minéraux, équilibres de complexation.....	98
b) Complexes de l'aluminium.....	100
c) Spéciation du silicium.....	104
d) Spéciation du manganèse.....	104
e) Spéciation du fer.....	105
f) Spéciation du cuivre, du zinc et du plomb.....	107
g) Ligands organiques.....	108
h) Spéciation du soufre: les sulfures.....	108
2) <i>Formation de sels insolubles, équilibres de solubilité:....</i>	<i>109</i>
a) Eléments ne formant pas de sels insolubles.....	109
b) Combinaisons avec les sulfates.....	109
c) Combinaison avec les carbonates.....	110
d) Hydroxy-carbonates.....	110
e) Combinaison avec les phosphates.....	111
f) Combinaison avec les hydroxydes et formation d'oxydes hydratés.....	112
3/ <i>Phénomènes d'adsorption-désorption.....</i>	<i>115</i>
II) MECANISMES DE DISSOLUTION:.....	119
1/ <i>Eléments toujours solubles: le sodium, le soufre, le chlore et le calcium.....</i>	<i>119</i>
2/ <i>Solubilité du magnésium, du phosphore et du potassium:.....</i>	<i>120</i>
a) Le magnésium.....	120
b) Le potassium.....	121
c) Le phosphore.....	121
3/ <i>Solubilité du manganèse:.....</i>	<i>124</i>
4/ <i>Solubilité de l'aluminium, du silicium et du fer:.....</i>	<i>125</i>
a) Le silicium.....	125
b) L'aluminium et le fer.....	125
5/ <i>Le cuivre, le zinc et le plomb:.....</i>	<i>127</i>
a) Le zinc et le plomb.....	127
b) le cuivre.....	127
III) CONCLUSION SUR LA SOLUBILITE DES ELEMENTS:.....	128
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>129</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>134</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>143</b>
ANNEXE 1: RESULTATS BRUTS.....	144
ANNEXE 2: TRAJECTOIRES DES MASSES D'AIR.....	146
<b>TABLEAUX ET FIGURES.....</b>	<b>157</b>

## REMERCIEMENTS



Je remercie Monsieur le Professeur G. Mouvier pour avoir bien voulu accepter de diriger ce travail de recherche en m'accueillant dans son laboratoire. Je remercie également Messieurs les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner la thèse que je leur ai soumise.

Je remercie également Gilles Bergametti et toute l'équipe de recherche qu'il dirige pour leur soutien à ce travail, qui n'aurait pu voir le jour sans leur participation ni leurs conseils. J'associe ces remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidé tant par leurs conseils que par leur aide au cours de l'analyse d'échantillons.

Je remercie ma mère et mon père, qui ont corrigé l'orthographe de cette thèse.

Enfin, rien n'aurait pu être fait sans l'accueil que nous a fait la Marine Nationale à son sémaphore de Capo Cavallo, et sans la gentillesse de son personnel. Je les en remercie vivement.

Cette étude a été supportée en partie par le CNRS et le Ministère de l'Environnement. Qu'ils en soient ici remerciés.

à Corinne.



## RÉSUMÉ :

L'objet de ce travail est de déterminer les causes de la partition de certains éléments-trace entre les phases aqueuse et insoluble. Ces éléments ont été choisis, d'une part pour leur importance dans les cycles biogéochimiques de la terre, et d'autre part pour leur intérêt dans la compréhension de la chimie de la pluie. Il s'agit des éléments Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn et Pb.

Pour mener à bien ces recherches, nous avons mis au point des méthodes de travail dans des conditions ultra propres, en insistant particulièrement sur le protocole de lavage du matériel utilisé. Nous décrivons ensuite les méthodes de prélèvement des pluies, de séparation des phases aqueuse et insoluble, et d'analyse des éléments étudiés. Ce développement a été rendu nécessaire pour pouvoir obtenir des données fiables sur les métaux traces.

Afin de pouvoir exploiter au mieux les résultats obtenus, nous essayons de déterminer les mécanismes par lesquels la matière s'incorpore dans une goutte de pluie. Puis, en liaison avec les études conjointes sur l'aérosol, nous discutons de l'origine de cette matière et nous en concluons à la prédominance des apports sahariens pour Al, Si, Mn et Fe, et à l'importance des sources de pollution pour Cu, Zn, Pb, le phosphore montrant une origine mixte crustale et de pollution bien partagée. Les sources crustales et de pollution sont toutes suffisamment éloignées du point de prélèvement pour que la matière recueillie ait subi un transport à longue distance. Seule la source marine est présente localement.

L'étude trajectographique des masses d'air associées à chacune des pluies, confirme à chaque fois la possibilité d'un tel transport, tout en indiquant le caractère presque systématiquement frontal des situations rencontrées. Ainsi, le mélange des polluants en provenance de l'Europe avec les produits de l'érosion éolienne des sols africains se trouve très favorisé dans la zone de front où prend naissance la précipitation. L'étude des balances ioniques et

du pH montre alors de manière nette cette incorporation simultanée, dans les gouttes d'eau de pluie, des acides provenant des zones polluées et des composés crustaux (en particulier la calcite) neutralisant cette acidité.

Enfin, la partie la plus importante de ce travail concerne la partition entre les phases soluble et insoluble des éléments choisis. Nous avons pu montrer que certains éléments, comme le phosphore et le manganèse, présentent une fraction d'origine de pollution entièrement soluble se séparant de la fraction crustale très peu soluble, voire insoluble. A l'opposée, l'aluminium et le fer, d'origine uniquement crustale, sont en équilibre de solubilité avec leur hydroxyde situé à la surface des particules solides en suspension, pourvu qu'il ne soit pas entièrement dissous; pour le fer, cet hydroxyde représente en moyenne 15% de sa masse. D'une même façon, le cuivre, le zinc et le plomb sont en équilibre d'adsorption-désorption entre la phase aqueuse et des oxydes hydratés de fer, de manganèse ou d'aluminium présents à la surface des particules solides en suspension dans la goutte d'eau de pluie.

Ainsi, le devenir des éléments en équilibre dans la goutte de pluie dépendra fortement du milieu récepteur qui, en fixant de nouvelles conditions physico-chimiques, déplacera les équilibres de ces éléments entre les phases solubles et insolubles.

**MOTS-CLE:**

Méditerranée Occidentale

Pluies

Eléments-trace

Solubilité

Pollution

Analyse élémentaire

Chimie de l'atmosphère

Chimie minérale.

## **ABSTRACT :**

The aim of this study is to show how some selected elements are dissolved by the rain water. We chose a set of elements for their importance in the biogeochemical cycles and the rain water chemistry (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb). To carry this work off, we have developed working methods in ultra clean conditions, being insistant about the washing of our material. The sampling and analytical methods are then described. Next, we discuss about the origin of the elements incorporated in the rainwater droplets, and we conclude that Al, Si, Fe and Mn are coming from the Saharan eolian erosion, Cu, Zn, Pb from the human activities, and P from both the sources with equivalent contributions. All the scavenged material is coming, either from local marine aerosol, or for long range transport, without any significant local emissions, for crustal and anthropogenic elements. The studies of the associated air-masses trajectories confirm this conclusion and show the frontal type of most rain events. This facilitates mixings between the European pollutants and the African crustal dusts. The pH variations show that its value is determined by the neutralization of nitric and sulfuric acids, which are coming from polluted regions, with calcium carbonate which is coming from the Saharan eolian erosion. Na, S and Cl are completly in the soluble phase in ours samples. Fe and Al are in an equilibrium state with a coating of their hydroxyde. Zn, Pb and Cu make an adsorption-desorption equilibrium on hydrated oxydes of iron, manganese or aluminium. At last, the other studied elements show a solubility strongly dependent on their origin: the marine and polluted fractions of each element is soluble and, by opposite, their crustal contribution is less soluble, or even insoluble. It is now a strong evidence that if an element is in an equilibrium state, its behaviour is dependent on the receiving environment, on the contrary of the elements which solubility is controled by their origin.



## **INTRODUCTION**

La compréhension de la physico-chimie de l'atmosphère est une étape clé dans la description des grands cycles biogéochimiques qui gouvernent la surface de la terre. C'est en effet par l'atmosphère que transite une grande part des échanges de matière entre les océans et les continents.

La matière est émise dans l'atmosphère sous forme de gaz ou d'un aérosol solide ou liquide, à partir de sources naturelles (surface de la mer, zones désertiques, activité biogénique terrestre et marine, ...) ou anthropiques. Cette matière est ensuite transportée par les vents sur des distances variables, jusqu'à ce qu'elle retombe sur le sol ou dans la mer soit par dépôt sec, soit entraînée par les précipitations. L'importance de ces apports par voie atmosphérique, aussi bien pour les océans que pour les continents, a été largement soulignée par de nombreux auteurs; Settle et Patterson (1982) ont montré, par exemple, que les apports atmosphériques de plomb avaient notablement modifié la distribution des concentrations de cet élément dans le milieu océanique. De même, les travaux d' Arimoto et al. (1985) et d'Uematsu et al. (1985) ont permis d'établir le rôle majeur joué par les apports atmosphériques de particules minérales d'origine désertique sur la géochimie des eaux du Pacifique nord tropical.

A l'aide de ces résultats, il est possible actuellement de chiffrer globalement l'intensité de l'apport atmosphérique, mais délicat d'en appréhender l' impact réel. En effet, on peut penser que le devenir de la matière amenée par l'atmosphère est déterminé par sa participation aux cycles biogéochimiques du milieu récepteur, et va donc dépendre de la forme chimique sous laquelle celle-ci est apportée.

A nos latitudes, près de 70% de l'apport atmosphérique s'effectue par voie humide, c'est à dire dans les précipitations. Ainsi, c'est au sein de l'eau d'une goutte de pluie que sont principalement fixées les propriétés physico-chimiques de la matière introduite dans le milieu récepteur. Il est alors raisonnable de penser que la disponibilité biologique d'un élément ainsi apporté sera très liée à sa partition entre les phases soluble et insoluble de la goutte d'eau de pluie. Dans l'océan, en

effet, le sommet de la chaîne alimentaire est constitué du phytoplancton qui ne peut assimiler que des éléments à l'état dissous.

L'objet de ce travail est donc de décrire l'état chimique dans lequel arrivent au sol les éléments abattus par les pluies. Nous nous attacherons particulièrement à comprendre la partition soluble/insoluble de quelques éléments choisis pour leur intérêt biogéochimique.

Comme tout travail comportant des études de terrain, nous consacrons une importante première partie à la manière dont nous avons effectué nos prélèvements et nos analyses. Puis nous envisageons dans une seconde partie la façon dont se fabrique naturellement le réacteur chimique qu'est la goutte d'eau de pluie. Enfin, en nous appuyant sur les données et arguments développés dans ces deux premières parties de base, nous décrivons dans la troisième et dernière partie le comportement des éléments minéraux choisis entre les phases soluble et insoluble d'une pluie.



## **A: ÉLABORATION DES DONNÉES**

## I) CHIMIE DES PRECIPITATIONS :

### 1/ Relations avec la littérature :

Il existe actuellement un nombre important de données de base sur la composition minérale des précipitations, voire des nuages et des brouillards qui, chimiquement, se comportent de manière équivalente. Obtenus à partir de prélèvements effectués soit dans des régions urbanisées (Jaffrezo, 1987; Liljestrand et Morgan, 1978), soit dans des zones plus ou moins éloignées des sources anthropogéniques (Ross, 1987; Berresheim et Jaeschke, 1982; Galloway et al., 1982; Dulac, 1986; Granat 1972), ces résultats donnent une bonne image de la variabilité de la composition des précipitations (tableau 1).

								Compilation <sup>h</sup>		
	Cavallo <sup>a</sup>	Paris <sup>b</sup>	Bermudes <sup>c</sup>	Suède	Antarctique <sup>e</sup>	Antarctique <sup>f</sup>	Mer du	Urbain	Rural	"Remote"
				sud <sup>d</sup>		(-12000 ans)	nord <sup>g</sup>			
Na	2140	347	2900	---	---	15	19000	---	---	---
Mg	794	54	370	---	---	---	---	---	---	---
Al	494	59	---	---	0,74	3,8	660	---	---	---
Si	1078	181	---	---	---	---	---	---	---	---
P	25	---	---	---	---	---	---	---	---	---
S	877	1060	203	---	---	---	---	---	---	---
Cl	4790	1200	---	---	---	48	32000	---	---	---
K	598	235	---	---	---	4,9	---	---	---	---
Ca	1161	451	---	---	---	3,9	---	---	---	---
Mn	10,8	5,0	0,27	8,2	---	0,13	17,5	23	5,7	0,2
Fe	264	51	4,8	52	---	3,4	450	---	---	---
Cu	1,2	---	0,66	1,3	35	0,02	24	41	5,4	0,06
Zn	23,7	78	1,15	16,5	31	0,06	70	34	36	0,22
Pb	9,7	---	0,71	8,2	33	---	25	44	12	0,09

**Tableau 1:** Concentrations élémentaires observées dans les précipitations prélevées à divers endroits du monde (µg.l<sup>-1</sup>).

a)Ce travail; b)Jaffrezo, 1987; c)Jickells et al., 1984; d)Ross, 1987; e)Boutron, 1979; f)Boutron et al., 1984; g)Cambray et al., 1979; h)Galloway et al., 1982.

En revanche, la chimie des corps minéraux dans les précipitations, et en particulier leur partition entre les phases soluble et insoluble, n'a été que peu abordée dans la littérature. Sequeira

(1988) a récemment publié une revue des études effectuées dans ce domaine. Malheureusement, les données répertoriées n'ont le plus souvent pas été acquises dans l'intention de contribuer à la compréhension de cette partition; par conséquent, leur interprétation reste de ce fait délicate et limitée.

Nous avons donc dû en grande partie définir les bases de notre étude d'après les travaux plus nombreux qui ont été menés sur les eaux naturelles de rivières, de sources ou de lacs (Driscoll et Newton, 1985; Stumm et Morgan, 1981; Garrels et Christ, 1967; Turner et al., 1981; Whitfield et Turner, 1979), et surtout du milieu marin (Moore et al., 1984; Turner et al., 1981; Whitfield et Turner, 1979). De plus, la chimie minérale "du bécher en laboratoire" peut bien évidemment s'appliquer dans toute sa généralité à notre travail.

On doit cependant toujours prendre en considération la spécificité de l'eau de pluie, dont la chimie est fortement influencée par la répartition de la matière en son sein. En effet, la charge particulaire importante de cette eau (jusqu'à plusieurs mg de matière solide par litre de pluie), et la faible taille des particules d'aérosol atmosphérique (quelques  $\mu\text{m}$  de diamètre) confèrent une très grande surface de contact, et donc d'échange, entre la phase solide et la phase aqueuse. C'est cette particularité du milieu étudié qui va être à l'origine de phénomènes supplémentaires inhabituels, s'écartant des descriptions effectuées tant en chimie minérale générale que dans les milieux marins ou lacustres, où les particules en suspension sont plus grosses.

## **2/ Principaux facteurs gouvernant la partition soluble-insoluble :**

Nous devons dans un premier temps définir les facteurs physico-chimiques pouvant influencer sur la solubilisation des espèces minérales. Tout d'abord, s'agissant d'un transfert entre une phase solide et une phase liquide, trois zones d'intérêt différentes apparaissent: la phase aqueuse, la phase solide, et surtout l'interface où s'échangent les espèces chimiques. Le contrôle des transferts d'éléments entre ces phases peut être dû aussi bien à

des facteurs thermodynamiques qu'à des processus cinétiques, voire aux deux à la fois. Dans le premier cas, le système va obéir aux lois gouvernant les équilibres tant physiques que chimiques. Dans le second cas, ce sont la diffusion des espèces à l'intérieur des phases aqueuses et solides ainsi que les vitesses des réactions de transfert à l'interface qui imposent au système son comportement. L'état de l'élément étudié sera donc sensible de manière primaire aux variations des paramètres des lois précédentes, eux-mêmes plus ou moins sensibles aux variations de la température et des concentrations des différentes espèces réagissantes.

Nous pouvons illustrer cette variabilité, par exemple, dans le cas d'un équilibre de **précipitation d'un sel** XY entre  $X^+$  et  $Y^-$ . La partition soluble/insoluble de l'élément X dépendra d'une part de la valeur du produit de solubilité  $K_s$  du sel XY ( $K_s=[X^+].[Y^-]$ ), et d'autre part de la concentration  $[Y^-]$  de l'anion, elle-même pouvant dépendre fortement du pH. Il apparaît, dans ce cas d'école assez simple de solubilité d'un sel à deux éléments, que les actions du système sur la partition d'un élément peuvent être multiples et interdépendantes.

Nous devons également tenir compte du fait que les solubilités des sels vont varier suivant le milieu où se trouvent les espèces mises en jeu. L'expression du produit de solubilité fait intervenir l'activité de l'élément X seulement sous sa forme  $X^+$ ; aux faibles forces ioniques attendues dans les pluies, nous pourrions toujours écrire que l'activité et la concentration de l'espèce  $X^+$  exprimée en mole par litre sont égales. Cette valeur peut par contre être différente de la concentration totale en élément X en phase soluble. En effet, l'élément X peut apparaître dans la solution sous plusieurs formes chimiques  $X_a$ ,  $X_b$ , etc...; la concentration totale  $[X]$  de l'élément en solution sera la somme des concentrations de toutes les espèces chimiques rencontrées:  $[X]=[X_a]+[X_b]+ \dots$ . L'existence d'un autre degré d'oxydation de l'élément, par exemple  $X^{2+}$ , augmentera la quantité de X soluble possible; il en sera de même de l'existence d'une forme complexée du cation  $X^+(\text{Ligand})_y$ , augmentant d'autant la solubilisation possible de l'élément. Une telle étude a été établie

systématiquement pour les métaux traces dans l'eau de mer par D.R. Turner et al. (1981), où sont calculées toutes ces constantes d'équilibre entre les métaux et de nombreux ligands présents dans l'eau de mer. Nous verrons par la suite l'utilisation que nous pourrons faire de ce type de résultats.

La précipitation d'un sel n'est pas le seul moyen de fixer un élément en phase insoluble. L'**adsorption** à la surface d'une particule solide, créant généralement un complexe de surface entre un cation métallique et des oxydes hydratés de fer, de manganèse ou d'aluminium (Hohl et Stumm, 1976; Jenne, 1968), lie également l'élément avec la phase insoluble. Nous pouvons alors décrire le comportement de l'élément à l'aide d'une constante d'équilibre reliant l'activité de l'élément en phase aqueuse (égale, dans notre cas, à la concentration en espèce libre), l'activité de l'élément adsorbé et l'activité de l'adsorbant, proportionnelle au nombre de sites libres. Cette dernière va dépendre, bien sûr, de la force ionique de la phase aqueuse, mais surtout du pH de celle-ci en raison de la réactivité particulière des ions  $H^+$  sur les sites adsorbants: les ligands hydroxyde O-H présents à la surface de ces oxydes hydratés.

Nous venons de voir les processus d'équilibre soluble-insoluble. Cette vision thermodynamique ne saurait être valable qu'au bout d'un temps de contact suffisant entre la goutte d'eau et la matière solide en suspension dans celle-ci, ce qui peut ne pas être toujours le cas en ce qui concerne les précipitations. Cela doit donc nous conduire à nous interroger sur la vitesse du transfert à l'interface solide-liquide. En effet, le passage d'un élément en solution peut nécessiter la migration de celui-ci à travers un minéral complexe, ou bien la dissolution complète du minéral au sein duquel l'élément est emprisonné. Toutefois, ces phénomènes devront toujours être suivis d'une réaction chimique lors de la libération de l'élément en solution, que ce soit simplement pour la formation d'un aquo-complexe ou d'une entité plus grosse (Stumm et Morgan, 1981).

Ces processus sont bien connus en termes d'érosion chimique par les eaux de ruissellement et les cours d'eaux, qui à l'échelle



géologique ont des effets de grande ampleur comme les formations de latérites (Lameyre, 1986). Le temps nécessaire à ces réactions dans les gouttes d'eau atmosphérique, est évidemment de plusieurs ordres de grandeur inférieur, en raison de la surface d'échange considérable entre la matière solide et le milieu aqueux, et de la petitesse des grains de matière.

En conclusion, il semble établi que, dans ce dernier cas, la solubilité des éléments sera déterminée à la fois par la réactivité des espèces mises en jeu et par le temps de contact entre la goutte d'eau et la matière solide qu'elle contient. Cette réactivité des espèces vis-à-vis de l'eau dépend elle-même, d'une part de l'affinité pour la phase aqueuse de l'élément considéré (l'élément passera d'autant plus rapidement en solution que sa phase aqueuse est plus stable), et d'autre part de la facilité qu'aura l'élément de s'extraire du réseau cristallin où il réside, soit par dissolution complète de ce minéral, soit par la mobilité de l'élément en son sein. Dans ce dernier cas, la solubilité de l'élément va dépendre grandement de la nature de la matrice dans laquelle il se trouve, qui sera liée à son origine et à la source émettrice de cet élément.

Ces remarques préliminaires nous permettent donc maintenant de définir, sur des bases théoriques, les paramètres réels à mesurer pour tenter de comprendre les processus intervenant dans la partition soluble/insoluble des éléments dans les précipitations.



## **II) METHODOLOGIE:**

### **1/ Définition des quantités à mesurer.**

La question de l'étude de la partition soluble-insoluble énoncée dans l'introduction pose le problème de la description des interactions chimiques au sein des précipitations à la fois en termes géochimiques et biologiques, en raison des implications qu'entraînent ces processus atmosphériques sur les environnements terrestres et marins.

En règle générale, tous les éléments chimiques participent aux fonctions vitales et leurs concentrations dans un biotope donné doivent rester dans une fourchette aux limites de laquelle ils agissent soit comme poison s'ils sont en excès, soit comme limitant s'ils sont en défaut. C'est le cas de la concentration en sodium dans les milieux aquatiques, où la différenciation biologique est patente entre un milieu marin et un milieu lacustre d'eau douce. Cependant, il existe des éléments sujets à des variations de concentration, auxquels la biosphère est plus sensible qu'à d'autres, soit à cause de leur toxicité, soit à cause de leur rôle supposé limitant de la croissance planctonique. Dans le milieu marin, il en est ainsi du fer (Moore et al. 1984; Martin et Fitzwater, 1988), du silicium, ou du zinc (Anderson et Morel, 1978), qui agissent comme limitants lorsque leur concentration est trop faible, ou bien du plomb, du cuivre, du zinc et même parfois de l'aluminium, qui empoisonnent les organismes vivants lorsque leur concentration est trop forte (Hardy et Crecelius, 1981; Schindler, 1988).

C'est donc dans ces catégories d'éléments que nous avons effectué un choix représentatif à la fois de l'action de la matière minérale sur le milieu vivant, et des réactions de la chimie minérale. En effet, la plupart de ces métaux traces ont un comportement et une réactivité qui leur confèrent un très grand intérêt pour la chimie pure, et sans doute pour certains une grande importance dans les réactions d'oxydo-réduction dans les gouttes d'eau en suspension dans l'air.

Nous avons vu précédemment que l'élément n'intervenait pas tout seul dans les réactions de solubilisation. Il se trouve qu'il réagit avec différentes espèces en solution, pour des réactions de précipitation, de complexation et d'adsorption, et dépend de la matrice le contenant lors de réactions de solubilisation contrôlées par la cinétique. Pour ces raisons, nous devons mesurer la concentration en solution des espèces susceptibles d'interagir avec les éléments qui nous intéressent, et aussi connaître la matrice d'où sont issus les éléments dissous.

Certains métaux comme le zinc ou le calcium peuvent également former des sels très insolubles avec des anions comme les phosphates, les carbonates ou les sulfures (Pascal). Il nous faudra donc déterminer également les concentrations de phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$  et de carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ . Malheureusement, nous ne possédons pas les moyens de doser directement avec certitude les sulfures en solution aux très faibles concentrations requises. Nous devons donc faire des hypothèses sur leur présence éventuelle.

Cet ensemble de considérations nous a conduits à effectuer des mesures de plomb, de zinc, de cuivre, de fer et de manganèse en tant que métaux traces, ainsi que de sodium, de magnésium, d'aluminium, de soufre, de chlore, de potassium et de calcium qui sont les constituants majeurs des précipitations.

Cependant, ces dosages élémentaires ne peuvent apporter toute l'information chimiquement nécessaire s'ils ne sont pas accompagnés de la mesure conjointe d'autres paramètres physico-chimiques de la phase aqueuse. Des anions comme les phosphates et les carbonates donnant des réactions acido-basiques très rapides avec les ions  $\text{H}^+$  de la solution, il nous faut alors mesurer le pH de notre pluie pour pouvoir en déduire les spéciations acido-basiques des espèces en solution. De la même façon, des métaux tels que le fer ou le manganèse peuvent exister en solution sous plusieurs degrés d'oxydation différents. Il conviendrait donc, pour obtenir des informations sur cette spéciation d'oxydo-réduction, de mesurer le potentiel électrochimique effectif de notre échantillon.

Malheureusement, la présence du couple lent  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  rend impossible

la mesure d'un tel potentiel d'un milieu très dilué en contact avec l'air (Garrels et Christ, 1967; Stumm et Morgan, 1981) par la méthode classique consistant à tremper une électrode de platine dans la solution. La réaction de l'oxygène, qui participe bien entendu aux réactions d'oxydo-réduction, est très lente en solution et devient très rapide sur l'électrode de platine, dont elle va seule fixer le potentiel. D'après ces auteurs, une telle mesure du potentiel d'un système ouvert à l'air ne donne aucune indication sur l'état d'oxydation réel des espèces en solution; ils proposent alors de calculer le potentiel suivant l'expression que nous adopterons :

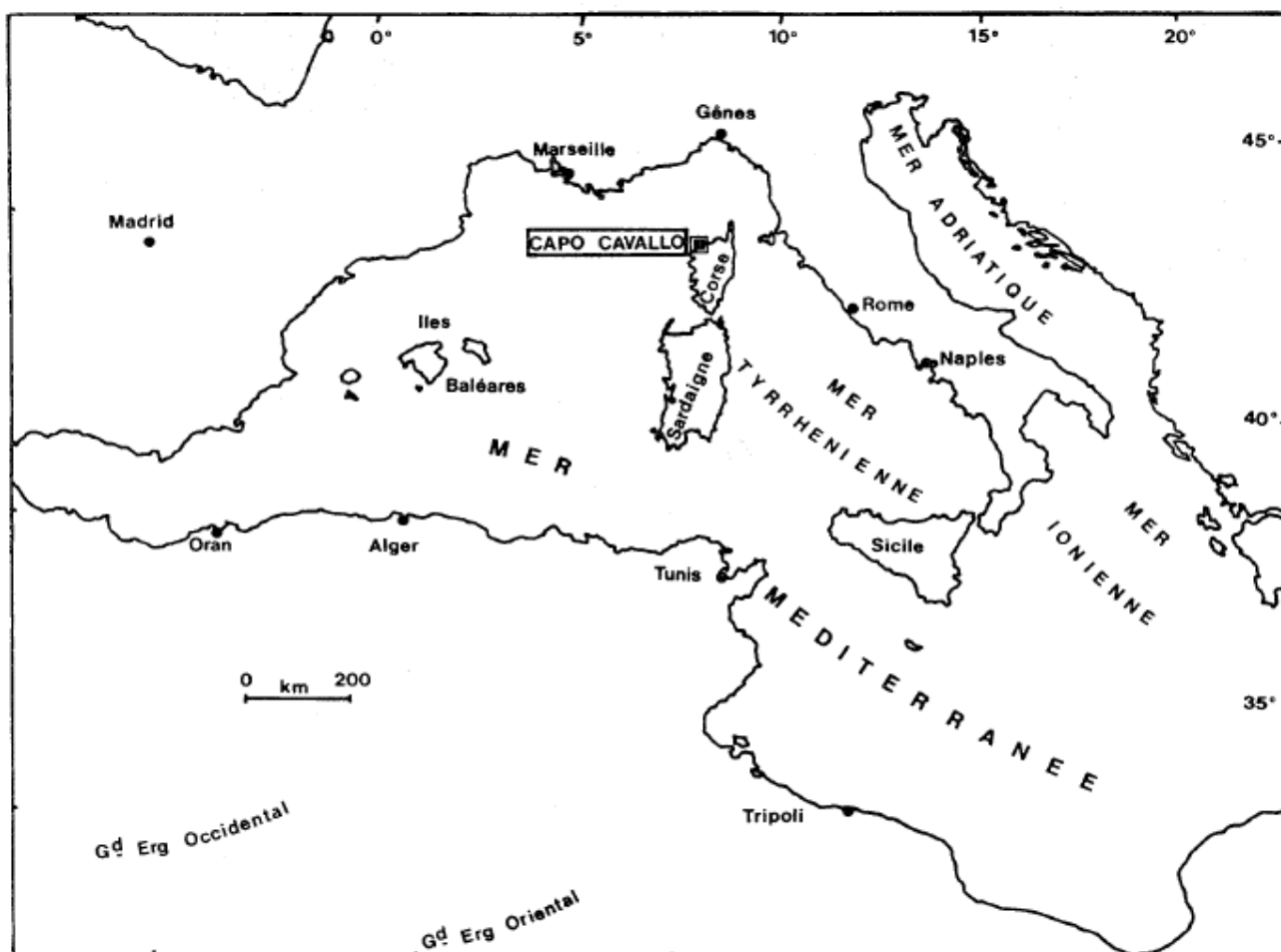
$E = 0,69 - 0,06 \text{ pH}$ , où  $E$  est exprimé en volts, la valeur de 0,69 V étant la valeur du potentiel irréversible de l'oxygène à  $\text{pH}=0$  et  $P_{\text{O}_2}=0,21$ , correspondant à sa réduction en peroxyde d'hydrogène. Nous devons cependant utiliser cette valeur avec la plus grande circonspection, car nous ne pourrions jamais être certains qu'un réducteur réagissant plus rapidement que l'oxygène ne fixe pas lui-même la valeur du potentiel électrochimique réel de la solution.

Enfin, dans l'expression des cinétiques de dissolution interviennent des termes supplémentaires dus à la matrice contenant l'élément étudié. L'origine du ou des minéraux sources, ainsi que leur histoire chimique pouvant créer des modifications dans sa minéralogie, vont donc dans ce cas influencer le comportement chimique de l'élément. Nous nous appuierons d'une part sur une étude météorologique des échantillons prélevés pour essayer d'en déterminer l'origine, et d'autre part sur une étude de l'aérosol, source de la majeure partie de la matière contenue dans les précipitations.

## **2/ Choix du site des prélèvements.**

L'évaluation précédente va tout naturellement nous guider dans le choix des moyens de prélèvement, qui doivent tenir compte à chaque étape de la contrainte maximum imposée par l'ensemble des grandeurs et quantités que nous souhaitons obtenir. Nous avons donné dans le tableau 1 les résultats d'une étude bibliographique

sur les concentrations élémentaires des pluies en différents points du globe.



**Figure 1:** Situation du site de prélèvement

Il y apparaît clairement que les concentrations les plus fortes, donc les plus faciles à mesurer, sont observées dans des zones urbanisées. En contrepartie, ces zones sont très proches des sources de métaux traces, et donc les échantillons y sont très peu représentatifs à l'échelle d'un bassin maritime. De plus, ils présentent une variabilité dans le temps très grande qui, en fonction de la météorologie locale, peut être inférieure à la durée d'un épisode pluvieux (Jaffrezo, 1987). A l'opposé, les teneurs dans les zones très éloignées des sources continentales (par exemple sur l'atoll d'Enewetak; Arimoto et al., 1985), sont trop faibles et trop peu variables, bien que porteuses d'un message géochimique beaucoup plus pur et donc beaucoup plus simple. C'est pourquoi notre choix s'est orienté vers un site médian entre ces deux extrêmes, caractérisé par une distance des

sources suffisantes pour assurer une homogénéité temporelle suffisante des masses d'air, tout en conservant une variabilité à moyen terme importante.

Comme nous l'avons énoncé précédemment, notre travail est inclus dans un projet d'ensemble concernant l'étude des apports atmosphériques de matière minérale au bassin méditerranéen occidental; nous avons donc choisi le sémaphore de Capo Cavallo (42°31 N, 8°40 E, 300 m d'altitude, figure 1), sur la côte ouest de la Haute Corse, qui répond parfaitement à notre besoin. En effet, d'une part ce site côtier est éloigné des sources continentales, et protégé en partie des embruns marins par son altitude, d'autre part, nous disposons en ce point des informations météorologiques locales fournies par une station située à 50 m du lieu de prélèvement, ainsi que d'une étude conjointe de l'aérosol atmosphérique et des retombées totales en continu (Bergametti, 1987) effectuée par notre équipe.

### **3/ Matériel et conditions de prélèvement.**

Le système de prélèvement utilisé doit permettre de recueillir la pluie et de la laisser s'écouler dans un flacon afin de rendre l'échantillon aisément manipulable ultérieurement. Nous avons choisi d'utiliser un entonnoir rigide en polyéthylène fixé à un flacon de la même matière, formant un appareillage satisfaisant (Chan et al., 1984). L'entonnoir ne doit être ni trop petit pour pouvoir collecter un volume suffisant, ni trop grand, afin que nous puissions le nettoyer correctement. Nous avons opté pour un entonnoir de 24 cm de diamètre (section de 452 cm<sup>2</sup>), qui constitue l'objet le plus important que nous puissions nettoyer au laboratoire avec une fiabilité suffisante. Chaque système, entonnoir plus flacon (de 500ml), ne sera utilisé qu'une seule fois par campagne, afin de s'assurer de sa propreté.

La discussion précédente a évalué les facteurs susceptibles de jouer sur la partition soluble-insoluble des éléments. Parmi ceux-ci, nous avons évoqué la possibilité d'un contrôle cinétique de cette partition. Il est donc impératif de bloquer le plus rapidement possible les réactions de transfert entre soluble et

insoluble qui se produiraient après la collecte de la précipitation et qui dénatureraient ainsi la réalité de l'évènement échantillonné. Il nous est apparu que le seul moyen d'immobiliser le système dans son état initial était de séparer la phase soluble de la phase insoluble aussitôt la collecte terminée. A ce niveau, nous devons nous interroger sur la signification du terme "insoluble", qui devient de plus en plus ambigu au fur et à mesure que la taille de la particule diminue. Nous prendrons comme définition d' "insoluble", la fraction retenue par filtration à travers une membrane filtrante Nuclepore de porosité 0,4  $\mu\text{m}$ . C'est en effet la taille de pore minimale permettant une filtration à pression atmosphérique. La solution obtenue est non turbide à l'oeil, séparant donc bien des suspensions d'une liqueur clarifiée, comme le sous-entend une définition intuitive du terme. Afin de contrôler la conservation de notre prélèvement, nous réalisons un certain nombre de mesures sur l'échantillon frais pour pouvoir les comparer en les répétant ultérieurement au laboratoire. Nous mesurons donc pour cela sur le terrain le pH et la conductivité de la solution.

Pour éviter les problèmes de contamination, tout le matériel utilisé, susceptible d'entrer en contact avec l'échantillon, est soigneusement nettoyé suivant un protocole précis que nous avons mis au point et qui sera décrit dans les chapitres suivants. Il nous faut donc utiliser un matériau le plus propre possible et ne provoquant ni rétention, ni relargage d'impuretés. Notre choix s'est porté sur le polyéthylène et le téflon, ce dernier étant réservé aux manipulations les plus exigeantes en propreté, compte tenu de son prix très élevé (Ross, 1986 a et c; Nicolas E., communication personnelle).

### **III) COLLECTE DES ECHANTILLONS :**

#### **1/ Conditions de propreté.**

Les conditions de propreté exigées pour nos prélèvements et les faibles concentrations attendues en éléments traces nous ont contraints, dans un premier temps, à construire une salle à empoussièrement réduit pour pouvoir procéder correctement aux décontaminations nécessaires et aux analyses.

Nous avons cloisonné une pièce de notre laboratoire, de manière à ne laisser entrer que de l'air passant au travers d'un filtre à poussière ordinaire. Dans l'enceinte ainsi isolée, nous avons installé une hotte à flux laminaire ultrapropre de 2 mx1 mx1 m recyclant l'air de la pièce et procurant une surface de travail hors poussière (classe 100) de 2 m<sup>2</sup>. Un groupe filtrant souffle l'air de cette pièce vers un box attenant où nous avons installé notre spectromètre d'absorption atomique à four; enfin, un climatiseur réfrigérant régule la température de ces pièces à un niveau supportable. En réglant les flux de recyclage entre le box et la pièce principale, on règle le débit d'air extérieur préfiltré admis dans ces pièces.

#### **2/ Préparation du matériel de prélèvement, protocole de lavage.**

Tout notre matériel de prélèvement est à usage unique, hormis le système de filtration que nous nettoyons sur place entre deux prélèvements. La procédure de lavage est identique pour tous les entonnoirs, fioles, flacons et même les sacs d'emballage qui sont en contact direct ou indirect avec l'échantillon.

Le matériel neuf est d'abord lavé avec du liquide vaisselle dilué et une éponge douce, pour enlever toutes les traces de saleté visibles dues à la manutention (traces de doigts, dépôts de poussière noire des entrepôts, etc ...); ensuite, nous rinçons abondamment à l'eau du robinet. Puis le matériel est mis entièrement à tremper dans un bain de Décon (Prolabo) 2 % réalisé à partir du détergent concentré et de l'eau du robinet adoucie d'une partie d'eau permutée. Il est à noter que le seul problème



lié à l'emploi d'eau du robinet à ce stade est la présence de sable et d'impuretés produites par la corrosion des tuyauteries d'acier de notre alimentation d'eau. De l'eau filtrée ou décantée, bien moins coûteuse que l'eau désionisée, convient donc très bien pour ce premier bain, en permettant de ne pas se restreindre sur son volume.

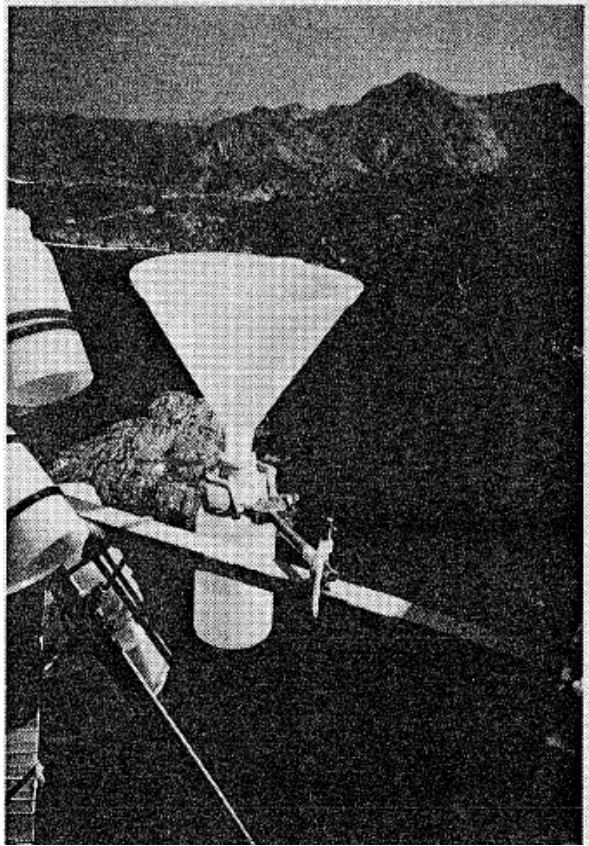
Après 24 h de trempage et agitation du bain de temps en temps, le matériel est abondamment rincé à l'eau déminéralisée, puis à l'eau ultrapure Milli-Q, enfin avec une solution d'acide chlorhydrique 0,2 M ultrapur, que nous appellerons "Acide de lavage". Cet acide est fabriqué en mélangeant 20 ml d'acide chlorhydrique Prolabo Normatom 35 % à un litre d'eau Milli-Q.

Les flacons sont alors stockés au moins une semaine, remplis à ras bord d'acide de lavage et fermés, tandis que les entonnoirs sont mis à tremper pour quelques heures dans un bain de cet acide. Après cette période, nous rinçons abondamment notre matériel à l'eau Milli-Q (au moins 4 fois), puis à l'acide de lavage, puis de nouveau à l'eau Milli-Q, en insistant bien sur ce dernier rinçage. Les entonnoirs et les flacons en polyéthylène sont alors mis à sécher sous la hotte à flux laminaire d'air ultra propre, alors que les flacons en téflon sont clos, pleins d'acide nitrique ultrapur concentré à  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ , pendant une semaine au minimum avant de subir un rinçage final identique. Cette dernière précaution permet de garantir avec une marge de sécurité supérieure la propreté de ces récipients, destinés à contenir assez longtemps l'échantillon dans les meilleures conditions.

Les entonnoirs secs sont emballés dans une feuille plastique (polyéthylène) lavée de la même façon, et soudée à chaud hermétiquement. Les flacons sont bouchés et également scellés dans un sac plastique neuf. Un deuxième emballage individuel en polyéthylène épais (plastique de serre transparent) protège enfin l'ensemble contre d'éventuelles déchirures.

Parallèlement, nous lavons deux systèmes complets de filtration suivant le même protocole, et nous les plaçons chacun dans une boîte de polyéthylène rigide et hermétique avant de les emballer. Cette boîte servira sur le terrain à procéder à la décontamination

des filtrateurs après chaque utilisation, suivant une procédure aussi proche que possible de celle du laboratoire, les durées de trempage étant malheureusement dépendantes des intervalles de temps qui sépareront trois événements pluvieux successifs.



**Photo 1:** Dispositif de prélèvement des pluies

### **3/ Protocole de collecte des échantillons d'eau de pluie.**

Dès l'annonce des premières gouttes de pluie, nous montons au sommet de la tour de 10 m de haut de la Météorologie Nationale, et nous sortons le dispositif de prélèvement de son emballage plastique. Nous le fixons alors sur la rembarde à l'aide d'une pince et d'une noix (Photo 1), au vent de la tour pour éviter les éclaboussures et limiter ainsi au maximum ce genre de contamination. Il est très important à cette étape, critique pour la contamination de l'échantillon, que l'expérimentateur se tienne constamment sous le vent de l'entonnoir et en dessous, pour éviter de prélever des débris arrachés à ses vêtements ou à ses cheveux. Sitôt la pluie terminée ou le flacon récepteur plein, celui-ci est détaché de l'entonnoir, bouché avec son bouchon conservé dans un sac plastique propre, et descendu de la tour. Il nous est apparu

sans utilité, et même nuisible, d'effectuer un quelconque rinçage de notre entonnoir, car cela n'aurait pu aboutir qu'à augmenter les risques de contamination et à modifier la chimie du système recueilli. La quantité d'eau tombée est mesurée indépendamment à 50 m du pied de la tour par le pluviomètre de la station de la Météorologie Nationale.

L'échantillon est alors pesé, puis immédiatement filtré en l'agitant pour homogénéiser les suspensions sous un flux d'air ultra propre fourni par une hotte portative. Nous pesons alors le flacon vide pour obtenir par différence le volume de pluie recueilli qui a été filtré. Nous prélevons ensuite un aliquote de 5 ml afin de procéder immédiatement à la mesure de la température, du pH et de la conductivité de la solution filtrée.

Le filtrat est ensuite partagé entre un flacon de polyéthylène propre et sec de 250 ml et un flacon en téflon de 30 ou 50 ml contenant 1 ml d'acide nitrique ultra pur Prolabo Normatom à 20 % dans de l'eau Milli-Q, de manière à obtenir un pH compris entre 0 et 1, propre à conserver intacte cette fraction réservée à l'analyse des éléments traces (E. Nicolas, communication personnelle).

Le filtre séché sous air filtré et les flacons pesés et bouchés sont enfin emballés dans des sacs plastiques et stockés dans l'obscurité en attendant leur retour au laboratoire pour analyse.

#### **4/ Prélèvement de l'aérosol.**

La collecte de l'aérosol s'effectue sur le site de Capo Cavallo en continu, à côté du dispositif de collecte de la pluie, avec un pas d'échantillonnage de 24 h. Elle est effectuée par filtration totale de l'air pompé à travers une membrane Nucléopore en polycarbonate de porosité 0,4 $\mu$ m. Un débit moyen d'environ un mètre cube par heure assure la filtration en 24 h d'un volume d'air généralement compris entre 15 et 30 m<sup>3</sup>.

Lors des campagnes de collecte de pluies menées sur le terrain, nous y ajoutons un prélèvement par filtration totale sur un pas plus fin de 12 h et encore en parallèle une étude granulométrique de l'aérosol à l'aide de prélèvements par impacteur en cascade

(Bergametti, 1987).

#### **5/ Contrôle de contamination.**

Pour contrôler notre protocole de prélèvement, nous avons effectué, en plus des blancs d'analyse, deux prélèvements blancs; l'un sur place et l'autre simulé au laboratoire. Le prélèvement sur place a été réalisé en montant l'entonnoir en haut de la tour météo et en versant immédiatement environ 200 ml d'eau Milli-Q tout au long des parois de l'entonnoir, et en traitant ensuite ce blanc comme un échantillon ordinaire. Au laboratoire, nous avons répété cette opération sous notre hotte à flux laminaire.



#### **IV) ANALYSE DE LA FRACTION SOLUBLE DES PRECIPITATIONS :**

##### **1/ Mesures sur le terrain.**

Nous utilisons sur le terrain un pH-mètre thermomètre portatif, que nous étalonnons avant chaque mesure avec deux solutions-tampon spécifiques du commerce à pH 7 et 4. La mesure simultanée et intégrée de la température permet au pH mètre de recalculer les valeurs théoriques des solutions-tampon présentées. Cela permet d'obtenir un très bon étalonnage entre 0°C et 30°C sans avoir à faire de corrections manuelles.

La mesure de la conductivité passe par la mesure de la conductance à l'aide d'un conductimètre portatif. Pendant toute la durée de la campagne sur le terrain, nous maintenons la cellule de platine platiné dans de l'eau Milli-Q souvent changée, et nous vérifions sa constante K par la mesure périodique de la conductance de solution de chlorure de potassium  $10^{-4}$  et  $10^{-5}$  mol.l<sup>-1</sup>. La conductivité mesurée à la température de l'échantillon est ramenée à la conductivité qu'aurait l'échantillon à la température de 18°C, sans autre modification, en utilisant une table de conversion. C'est en effet cette valeur à 18°C qui nous permettra de vérifier nos mesures d'ions majoritaires, en la comparant à celle, théorique, calculée à l'aide des concentrations des espèces et de leur conductibilité équivalente à 18°C donnée dans les tables (Meites, 1963).

##### **2/ Analyse des carbonates par titration acide.**

Nous procédons à l'analyse des carbonates dissous le plus rapidement possible après l'arrivée des échantillons au laboratoire, car il s'agit de l'espèce dont la concentration risque le plus d'être perturbée par la conservation, notamment par des échanges avec le dioxyde de carbone atmosphérique.

Cette méthode, dont le principe a été décrit par Gran en 1952 (Gran, 1952), repose sur la neutralisation de  $\text{HCO}_3^-$  par de l'acide chlorhydrique dilué. Si l'on verse un volume V d'acide de molarité m dans un volume d'eau pure  $V_0$ , on obtient les relations suivantes

:

$$[H^+] = \frac{mV}{V+V_0} \quad \text{soit} \quad pH = -\log[H^+] = -\log \frac{mV}{V+V_0}$$

ou encore :

$$m.V = 10^{-pH} \cdot (V+V_0)$$

où  $mV$  est le nombre de moles d'acide  $H^+$  ajouté et  $10^{-pH}(V+V_0)$  est le nombre de moles d'acide  $H^+$  mesuré.

Si on trace  $10^{-pH}(V+V_0)$  en fonction de  $mV$ , on doit donc obtenir dans l'eau pure une droite de pente 1 et coupant l'axe des abscisses à  $V = 0$ . La réaction d'auto-ionisation de l'eau infléchira cependant cette droite pour des petits volumes  $V$ , où le pH maximum sera de toute façon égal à 7.

Si maintenant existe dans la solution une base conjuguée  $A^-$ , de concentration  $c$ , d'un acide  $AH$  de constante d'acidité  $pK_a$  suffisante, il se produira la réaction suivante dans la solution:

$A^- + H^+ \rightleftharpoons AH$  avec la constante d'équilibre  $K_a$

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$$

Un calcul rapide de stoechiométrie nous montre que, en négligeant l'équilibre d'auto-ionisation de l'eau:

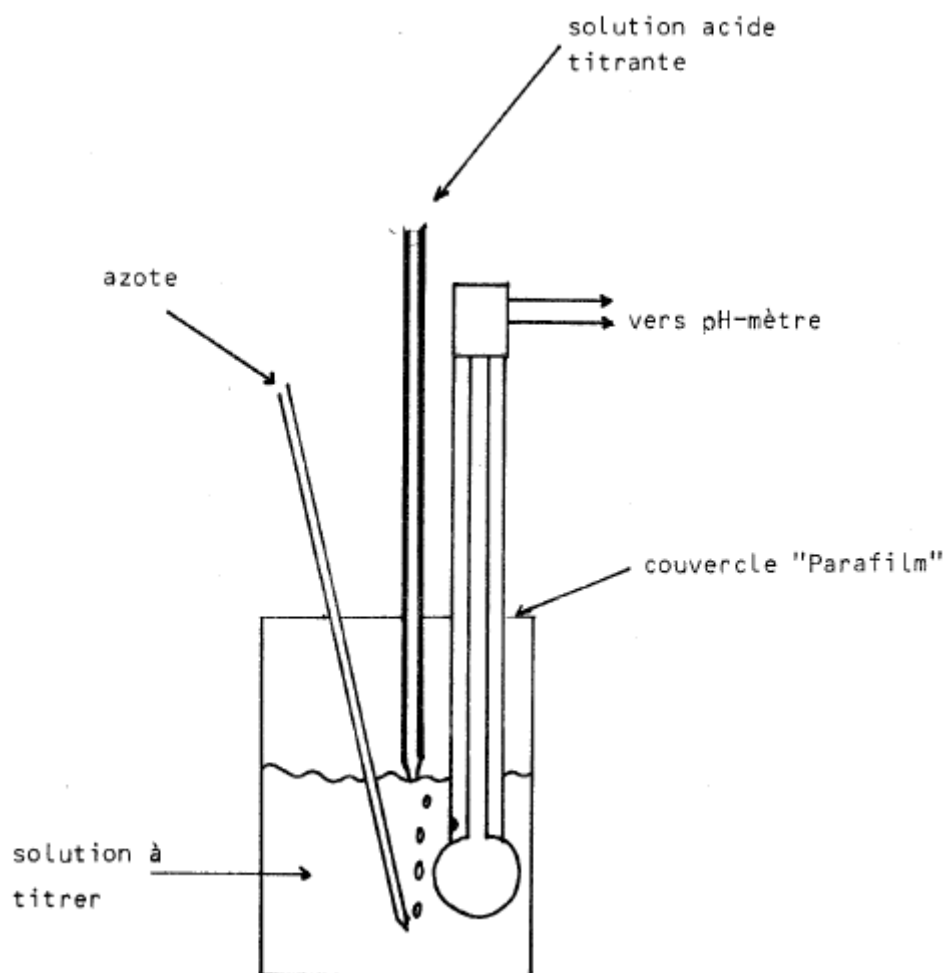
$$[AH] + [A^-] = c \quad \frac{V_0}{V+V_0} \quad \text{et} \quad [AH] + [H^+] = c \quad \frac{V}{V+V_0}$$

à l'aide de l'expression de la constante d'équilibre  $K_a$ , nous pouvons résoudre le système tel que :

$$(V+V_0) [H^+] = m.V - \frac{c V_0}{K_a/[H^+] + 1}$$

$$\text{soit : } 10^{-pH} (V+V_0) = - \frac{c V_0}{1 + 10^{pH-pK_a}} + m.V$$

Si on porte  $10^{-pH}(V+V_0)$  en fonction de  $m.V$ , nombre de moles d'acide ajoutées, on observe que dès que la quantité d'acide ajoutée est telle que  $pH < pK_a$ , c'est-à-dire après la neutralisation de la base faible  $A^-$ , les points s'alignent suivant une droite de pente 1 coupant l'axe des abscisses au point  $cV_0$  égal au nombre de moles initial de base faible  $A^-$  à doser.



**Figure 2:** Dispositif pour l'analyse des ions bicarbonate

Cette méthode est facilement applicable à la titration de  $\text{HCO}_3^-$ , de  $\text{pK}_a = 6,37$ . Dans ce cas, l'acide conjugué  $\text{CO}_2$  de  $\text{HCO}_3^-$  est volatil et peut facilement s'éliminer par barbotage d'azote dans la solution. A ce moment-là, la quantité d'acide  $\text{CO}_2$  diminue et le pH augmente, sans que l'alcalinité faible de la solution ne varie, puisque seul l'acide est ôté. Nous nous trouvons donc toujours avec  $\text{pH} > \text{pK}_a$ , et donc toujours  $\text{pH} > 6$  tant qu'il reste des ions bicarbonate  $\text{HCO}_3^-$  dans la solution. Cela a pour effet d'accélérer la titration et d'en augmenter considérablement la sensibilité en permettant de l'effectuer avec de l'acide très dilué.

Pratiquement, nous avons dégazé 10 ml d'échantillon dans un pilulier fermé au Parafilm, dans lequel trempent une électrode combinée de pH, le bulleur d'azote, et la pointe de la burette électrique contenant la solution titrante d'acide chlorhydrique  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ . Le pH est mesuré avec un pH-mètre précis à 5/1000<sup>ème</sup>

d'unité pH. Nous avons obtenu nos meilleurs résultats en effectuant la mesure de pH au calme, et en faisant barboter l'azote 3 mn entre deux ajouts successifs de 0,1 ml de solution titrante (figure 2). Le seuil de sensibilité est de  $5 \cdot 10^{-8}$  mole de base. Avec une prise d'essai de 10 ml, nous pouvons donc doser  $5 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  de bicarbonate. La précision de cette titration, donnée par les incertitudes liées au pH mètre et à la burette électrique, est estimée égale à 5 %.

### **3/ Analyse des anions $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ et $\text{SO}_4^{2-}$ par chromatographie ionique.**

Nous avons analysé quantitativement ces anions à l'aide d'un chromatographe ionique haute pression. Cet appareil se compose d'une pompe haute pression (jusqu'à 100 bars), suivie d'une vanne d'injection à 6 voies, d'une colonne anionique en silice greffée et en sortie d'un détecteur conductimétrique à compensation électronique. L'éluant, constitué d'un mélange tampon de borate de sodium et d'acide phtalique, est envoyé sous haute pression (50 bars) et à débit constant ( $2 \text{ ml/mn}$ ) en tête de colonne, qu'il traverse pour déboucher dans le compartiment du conductimètre. La conductivité en sortie de colonne est ainsi constante tant que rien ne vient la perturber. On injecte alors en tête de colonne, par l'intermédiaire de la vanne à 6 voies et d'une boucle d'injection,  $500 \mu\text{l}$  de la solution à analyser. Les différents anions contenus dans la solution à analyser ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ...) vont évoluer dans la colonne à des vitesses différentes, et vont donc pouvoir être repérés à la sortie par la différence de conductivité qu'ils vont engendrer, mesurée par le conductimètre. Cette différence est alors enregistrée et intégrée.

La gamme d'utilisation de cette méthode est de 10 à  $800 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  pour les chlorures et de 2 à  $1000 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  pour les nitrates et les sulfates. Cette différence, non gênante pour nos analyses, est due au fait que nous avons pu mesurer l'aire des pics de nitrate et sulfate mais pas des chlorures. En procédant à une étude de reproductibilité, nous avons estimé une précision de 5 % pour ce dosage.



#### **4/ Dosage colorimétrique de l'ammonium, des phosphates et de la silice dissoute.**

Nous nous servons d'un spectromètre U.V. visible où la source lumineuse est dispersée par un prisme. Pour augmenter la sensibilité de nos mesures, nous utilisons des cuves en quartz de 10 cm de longueur, ce qui nous oblige à préparer au moins 20 ml de solution colorée.

##### **a) Dosage de l'ammonium.**

Nous utilisons la méthode classique de formation d'un composé de réaction de l'ammoniaque sur le phénol en présence d'hypochlorite de sodium. Le corps ainsi formé absorbe à 635 nm, avec une pente de 0,64 % d'unité de densité optique par micro mole par litre, linéaire entre 4 et 40  $\mu\text{mol.l}^{-1}$ .

Nous introduisons 5 à 10 ml d'échantillon dans une fiole en verre de 25 ml contenant 2 ml d'une solution à 250  $\text{g.l}^{-1}$  de phénol (Prolabo Normapur) dans de l'éthanol rectifié à 95°, et 4 ml de soude à 5  $\text{mol.l}^{-1}$ . La coloration est mesurée 10 mn exactement après avoir ajouté 2 ml d'hypochlorite de sodium (Prolabo, Rectapur) à 3,5 %, et ajusté le volume à 25 ml. Nous étalonnons la réponse de notre colorimètre en mesurant une gamme obtenue par dilution d'une solution mère fabriquée par dissolution de sulfate d'ammonium (séché à l'étuve) dans de l'eau. La précision de l'analyse est de l'ordre de 10 %, avec un seuil de 4  $\mu\text{mol.l}^{-1}$ .

##### **b) Analyse des phosphates.**

Nous employons la méthode du complexe au molybdate d'ammonium décrite par Murphy et Riley (1962). Dans certaines conditions, la réaction du molybdate d'ammonium et des phosphates produit quantitativement un complexe bleu.

Un réactif dit combiné est préparé le jour même, en mélangeant d'abord 5,7 ml d'acide sulfurique (Prolabo Normatom) à 50 ml d'eau contenue dans une fiole de 50 ml. Puis, après avoir refroidi l'ensemble dans la glace pour combattre l'échauffement dû à la dissolution de l'acide sulfurique, nous rajoutons 860 mg de molybdate d'ammonium et 20 mg de tartrate double d'antimoine et de

potassium, l'antimoine catalysant la formation du phosphomolybdate. Nous préparons en même temps 100 ml d'une solution d'acide ascorbique à  $20 \text{ g.l}^{-1}$ .

Nous mesurons, à 885 nm, la coloration bleue du phosphomolybdate d'ammonium 30 mn après avoir porté à 25 ml, 15 ml d'échantillon additionné de 1 ml d'acide ascorbique et de 4 ml de réactif combiné. Cette durée de 30 mn correspond, à température ambiante, au compromis entre les vitesses de formation et de destruction du complexe coloré. La pureté des réactifs, et en particulier de l'acide sulfurique, est essentielle pour pouvoir effectuer des dosages aux concentrations attendues. La gamme étalon est fabriquée par dilution d'une solution mère de phosphate de sodium. Nous avons mesuré une pente de 0,25 % de densité optique par  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , avec un blanc à 3 %; dans ces conditions, le seuil d'analyse est de  $1,6 \mu\text{g.l}^{-1}$ , soit environ  $3 \mu\text{g.l}^{-1}$  pour 15 ml d'échantillon.

### **c) Analyse de la silice dissoute.**

Nous avons utilisé la coloration bleue du silicomolybdate d'ammonium réduit décrite en 1963 par Morrison et Wilson. En effet, la silice dissoute  $\text{Si(OH)}_4$  réagit dans certaines conditions avec le molybdate d'ammonium, produisant un complexe de couleur jaune. Ce complexe, réduit quantitativement, donne un autre produit d'une coloration bleue très intense. Cette analyse étant sensible, dans une certaine mesure, à la présence de phosphates dissous, il est préférable de l'effectuer seulement une fois connues les concentrations en phosphates pour apprécier l'utilité d'une correction de leurs effets (Webber et Wilson, 1964).

Tout d'abord, 10 ml de l'eau de pluie à doser sont introduits dans une fiole en matière plastique de 25 ml. Puis, il y est ajouté 1 ml d'un premier réactif fraîchement préparé en dissolvant 2 g de molybdate d'ammonium et 6 ml d'acide chlorhydrique à 35 % (Prolabo Normatom) dans 100 ml d'eau. Il se forme alors en 2 mn un complexe jaune B-silicomolybdique. 7 ml d'une solution réductrice obtenue par dissolution dans 500 ml d'eau de 10 g de Photorex (p-aminophenylsulfate) et 12,5 g de sulfite de sodium y sont alors ajoutés. Enfin, le mélange est additionné de 3 ml d'acide

sulfurique dilué trois fois, afin d'être acidifié correctement. Les fioles sont alors placées dans une étuve à 80°C pour achever la réaction de réduction en un complexe bleu. Au bout de 20 à 30 mn, les fioles sont sorties toutes en même temps, et plongées dans un bain de glace pour les refroidir rapidement. La solution colorée bleue, une fois complétée à 25 ml, reste stable au moins une heure, et peut être mesurée au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 815 nm. Nous avons réalisé une gamme d'étalonnage par dilution d'une solution de silice à 47 mg.l<sup>-1</sup> de silicium. Pour l'obtenir, nous avons tout d'abord attaqué 100 mg de silice pure et fine pour chromatographie, par 1 g de soude et 10 ml d'eau, à l'étuve à 90°C dans une fiole en téflon fermée. La solution limpide de silicate de sodium obtenue est alors portée à 1 l, et peut être réacidifiée sans problèmes après dilution. Dans ces conditions, nous avons obtenu une pente de 0,2 % de densité optique par µg.l<sup>-1</sup> de silicium dissous, avec une précision de 5 % et un seuil de 3 µg.l<sup>-1</sup>, soit 8 µg.l<sup>-1</sup> pour 10 ml d'échantillon introduit. Il est à noter également ici l'importance de la pureté des réactifs, et surtout de la verrerie qui doit être en matière plastique, car le verre contamine très fortement et très rapidement en silicium.

Espèce	Méthode	Précision	Seuil
carbonates	titration de Gran	5 %	5 µmol.l <sup>-1</sup>
phosphore total	colorimétrie	5 %	3 µg.l <sup>-1</sup>
silice dissoute	colorimétrie	5 %	3 µg.l <sup>-1</sup>
ammonium	colorimétrie	10 %	4 µmol.l <sup>-1</sup>
hydronium	électrode (pH)	0,01	---

**Tableau 2:** méthodes chimiques d'analyse élémentaire.

## **5/ Dosage en absorption atomique de flamme.**

Les éléments Na, Mg, K, Ca sont analysés par spectrométrie d'absorption atomique en flamme air-acétylène. Pour éviter les interférences inter-éléments, et surtout avec l'oxygène pour le magnésium et le calcium, nous diluons tous nos échantillons pour leur donner une matrice constante d'acide nitrique, de lithium et de lanthane. Pour chaque élément, nous mettons un volume de

1 à 9 ml d'échantillon dans une fiole de 10 ml, auquel nous rajoutons 400 µl d'une "solution de flamme", avant d'ajuster au trait de jauge. Cette "solution de flamme" est préparée en dissolvant 2,2 g de nitrate de lithium (Prolabo Normatom) et 10,6 g de nitrate de lanthane hexahydraté (Merck, pour analyses), dans 50 ml d'eau additionnée de 8 ml d'acide nitrique 65 % (Prolabo Normatom). La matrice de l'échantillon est alors de 0,02 mol.l<sup>-1</sup> en lithium et lanthane, et 0,1 mol.l<sup>-1</sup> en acide nitrique.

Elément	Longueur d'onde	Point haut de mesure	Pente (absorbance)	Seuil	Précision
Na	592 nm	1 ppm	0,211 /ppm	0,02 ppm	4 %
Mg	285 nm	0,5 ppm	0,577 /ppm	0,005 ppm	5 %
K	766 nm	1 ppm	0,108 /ppm	0,02 ppm	5 %
Ca	422 nm	4 ppm	0,032 /ppm	0,06 ppm	5 %

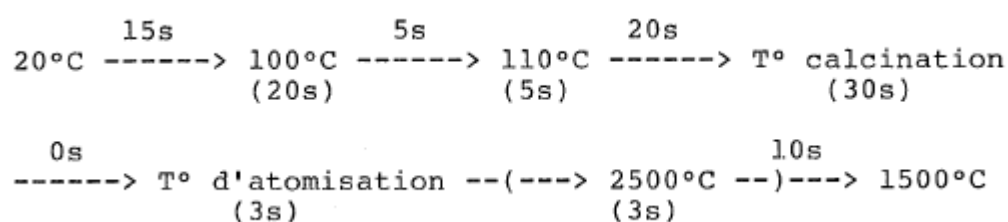
**Tableau 3:** Spectrométrie d'absorption atomique de flamme.

Nous avons préparé nos gammes d'étalonnage à partir de solutions commerciales de standards (Merck Titrisol) pour le sodium et le magnésium et de chlorure de potassium et de carbonate de calcium purs pour le potassium et le calcium. Pour cette série d'analyses, où il y a peu de surprises, nous avons utilisé la méthode d'étalonnage préconisée par Feinberg et Ducauze (1984), en passant trois blancs et trois points hauts de concentrations identiques. Nous avons rajouté un point intermédiaire de contrôle, pour nous assurer du fonctionnement normal du spectromètre d'absorption atomique. Les conditions analytiques sont résumées dans le tableau 3.

## **6/ Dosage en absorption atomique en four.**

Pour faire les analyses, nous utilisons un spectrophotomètre Perkin-Elmer 4000 équipé d'un four HGA 500 et d'un passeur automatique simple à 30 positions, délivrant un volume fixe de 20 µl au centre du four. L'échantillon introduit dans le passeur est contenu dans une petite coupelle de 1 ml en polyéthylène nettoyée suivant le protocole habituel. Des incidents sur certains éléments nous ont incités à ne plus utiliser les coupelles en

polystyrène, pourtant moins chères, mais relarguant certains métaux traces et plus difficiles à décontaminer. Nous avons aussi noté que seul le capillaire en téflon du passeur automatique doit tremper dans l'échantillon, sous peine de pollutions dues à l'acier inox du porte-capillaire. Enfin, l'ensemble est installé dans une petite salle en surpression d'air ultra-propre, et l'ensemble porte-échantillon, passeur, four est placé sous un courant d'air ultra propre. Les tableaux 4a et 4b résument les conditions d'analyse pour les éléments choisis. Le programme thermique utilisé suit le même schéma pour tous les éléments et est représenté par le diagramme suivant:



L'atomisation se fait toujours en stoppant le flux d'argon. Si cette température est inférieure à 2500°C, elle est suivie d'une étape de nettoyage sous flux d'argon à 2500°C, pour annuler un possible effet de mémoire du four. Grâce au lent refroidissement du four, nous n'avons observé aucune rémanence pour les solutions analysées pendant notre travail.

La faible concentration en tous les éléments de nos eaux de pluies nous a permis d'aborder sans difficultés les problèmes liés à la matrice de l'échantillon, égale pour tous les échantillons et essentiellement formée, pour cette fraction conservée en fioles téflon, d'acide nitrique 0,1 mol.l<sup>-1</sup>.

Cependant, nous avons été confrontés au problème de pollution des fours utilisés, pour le fer, le manganèse, le cuivre et le zinc. Il a fallu alors préparer une série de fours décontaminés par la procédure suivante :

Les fours sont rincés à l'eau Milli-Q puis enfermés dans une bombe en téflon après avoir été recouverts d'acide nitrique ultra pur (Prolabo Normatom) dilué deux fois. L'ensemble est laissé pendant au moins 6 h sur un bain de sable à 95°C. Les fours ainsi traités sont alors rincés à l'eau milli-Q et mis à tremper pendant des

périodes de 12 h dans des bains d'acide chlorhydrique ultrapur de concentrations décroissantes de 0,1 mol.l<sup>-1</sup> à 0. Enfin, les fours sont abondamment rincés à l'eau Milli-Q et séchés sous air ultra propre. Ces fours ainsi lavés montrent l'absence de toute contamination résiduelle décelable, dès leur deuxième montée en température.

Elément	Longueur d'onde	T° calc	T° atom.	Type de four	Modification de matrice
Al	309 nm	1100 °C	2700 °C	pyrol.tantale	---
Mn	279 nm	1000 °C	2400 °C	lavé	HCl
Fe	248 nm	1050 °C	2600 °C	lavé	---
Cu	324 nm	900 °C	2700 °C	lavé	---
Zn	214 nm	500 °C	2400 °C	lavé	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Pb	283 nm	600 °C	2300 °C	pyrolitique	---

**Tableau 4a:** Spectrométrie d'absorption atomique en four. Conditions opératoires.

Elément	Précision	Seuil	Gamme de linéarité utilisée
Al	20 %	1,5 ppb	Non linéaire
Mn	5 %	1 ppb	30 ppb
Fe	10 %	1,5 ppb	40 ppb
Cu	20 %	0,4 ppb	20 ppb
Zn	15 %	0,3 ppb	5 ppb
Pb	15 %	2 ppb	20 ppb

**Tableau 4b:** Spectrométrie d'absorption atomique en four. Conditions analytiques.

Une bonne mesure de l'aluminium nécessite une tantalisation préalable du four en graphite, pour diminuer la formation de carbures réfractaires. Le four est tantalisé par trois injections successives de 100 µl d'une suspension d'oxyde de tantale finement divisé dans de l'eau, suivies d'un séchage complet à 100°C puis à 120°C.

Pour le dosage du manganèse, très sensible à une interférence avec le chlore, provoquant un renforcement de sa réponse, il est nécessaire de rajouter 40 µl d'acide chlorhydrique ultrapur à chaque millilitre d'échantillon. La concentration en chlorure, de 0,1 mol.l<sup>-1</sup>, est ainsi maintenue constante pour tous les échantillons, éliminant une cause importante de variabilité de la

réponse du manganèse. De la même façon, nous avons noté un renforcement de la réponse du zinc en présence d'acide phosphorique, dû sans doute à la transformation en composés solides des formes volatiles du zinc pendant la calcination. Nous avons donc rajouté à chaque millilitre d'échantillon 100 µl d'acide phosphorique 1,5 % préparé par dilution d'acide phosphorique 15 % très pur (Merck Suprapur). La stabilisation du zinc a permis d'augmenter la température de calcination, et ainsi de gagner un facteur cinq sur la reproductibilité des mesures.

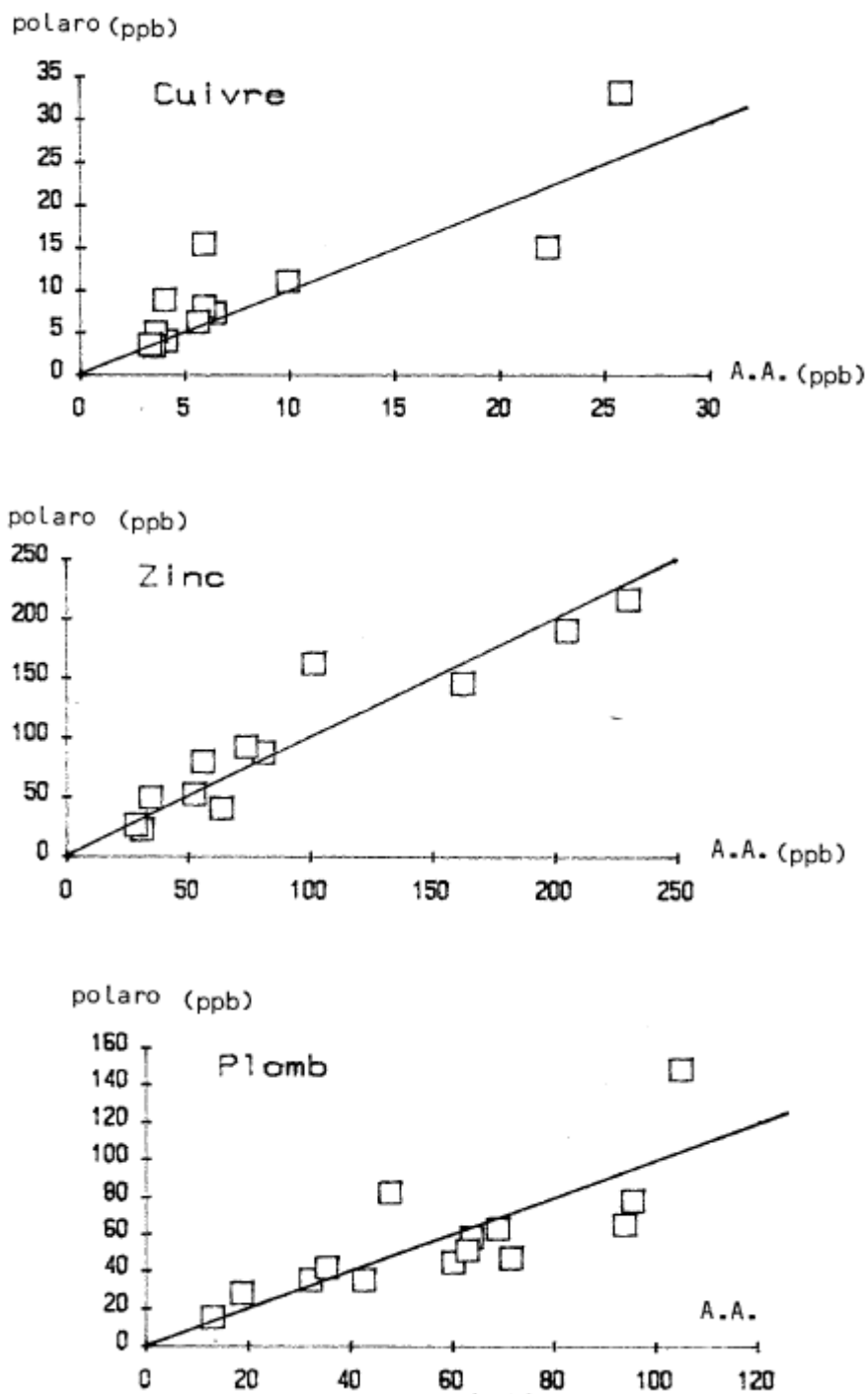
## **7/ Conclusion sur l'analyse des solutions.**

Dans les cinq paragraphes précédents, nous avons montré la diversité des méthodes employées, adaptables à chaque problème. Notre souci constant dans cette partie de notre travail est d'éliminer autant que possible de nos échantillons toute source de contamination, qu'il nous serait impossible de corriger dans la mesure où chaque échantillon est unique. Lorsqu'un choix pratique de procédure était disponible, nous avons systématiquement choisi celle qui produisait le moins de risques d'introduction de contaminants dans nos échantillons. Cependant, nous nous sommes attachés à faire subir aux gammes d'étalonnage les mêmes manipulations qu'à nos échantillons. Les incertitudes données comme précision des analyses des éléments résultent donc des variations expérimentalement constatées sur les valeurs des gammes d'étalonnage, majorées éventuellement d'incertitudes de dilution des échantillons lorsque cela est nécessaire.

Dans la majorité des cas, l'analyse des deux "blancs" réalisés l'un sur le terrain, l'autre en laboratoire, a montré des teneurs en éléments inférieures aux seuils, ou bien très inférieures aux concentrations élémentaires trouvées dans n'importe quel échantillon de pluie. Les précautions prises semblent ainsi avoir été suffisantes pour éviter une contamination significative de nos échantillons.

Nous avons intercalibré nos méthodes analytiques pour le cuivre, le zinc, le cadmium et le plomb avec la polarographie au laboratoire de physique et chimie marine de l'Université Paris 6

à Villefranche-sur-mer (06) grâce à la collaboration de M. E. Nicolas. Les résultats obtenus pour le plomb, le zinc, le cuivre et le cadmium sont satisfaisants et se situent dans le domaine des erreurs expérimentales (figure 3).



**Figure 3:** Courbes d'intercalibration AA/Polarographie.



## **V) ANALYSE DE LA FRACTION INSOLUBLE DES PRECIPITATIONS.**

La fraction insoluble est constituée d'une couche de matière solide déposée par filtration sur une membrane Nuclépore, tendue sur une bague en nylon rigide et formant un plan. Il a été démontré par P.I.X.E.A. (Proton Induced X-rays Emission Analysis) qu'un tel dépôt est homogène (Aloupogianis, 1988). Nous pouvons donc pratiquer une analyse par fluorescence X en couche mince de la plupart des éléments retenus (Losno et al. 1987). Nous avons dosé les autres éléments d'intérêt par une mise en solution suivie d'une analyse en spectrométrie d'absorption atomique.

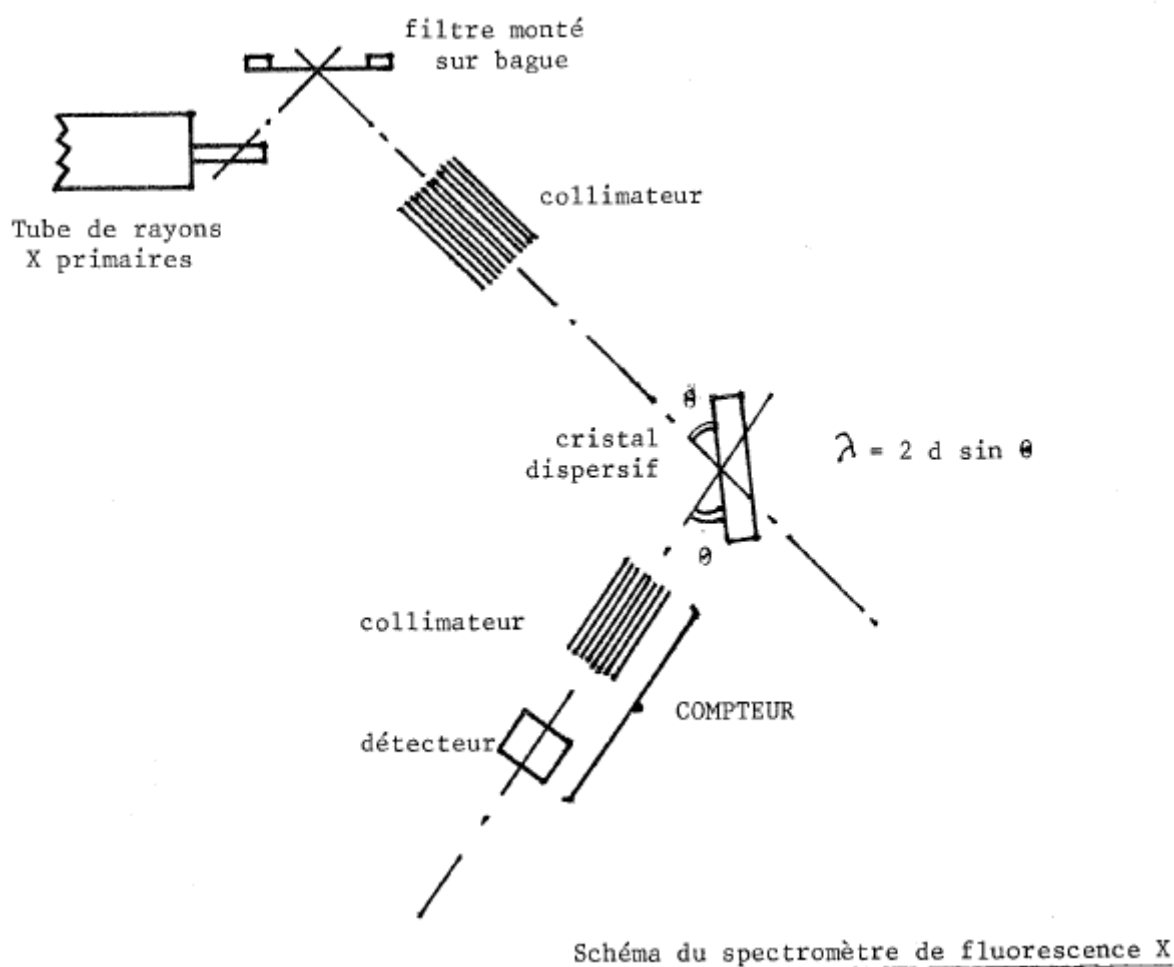
### **1/ Analyse de Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Zn, par spectrométrie de fluorescence X.**

Nous avons pu pratiquer ces analyses sur le spectromètre de fluorescence X  $\alpha 10$  (C.G.R.) du laboratoire, modifié par MM. Grubis et Malingre pour en accroître la sensibilité. Le principe de cette méthode repose sur la spécificité pour chaque élément de la longueur d'onde associée à une transition électronique profonde. Lorsqu'un atome reçoit un photon d'énergie suffisante, celui-ci peut éjecter un électron hors du cortège électronique. Le réarrangement électronique qui s'ensuit peut libérer de l'énergie sous la forme d'un photon dont la longueur d'onde dépend uniquement de la différence entre les deux niveaux d'énergie de départ et d'arrivée de l'électron. Si c'est un électron de la couche K qui a été chassé par le rayonnement primaire, la radiation de fluorescence sera due à un électron tombant sur cette couche K incomplète. Elle aura comme nom principal K, et  $K\alpha$  s'il s'agit d'une transition  $K \leftarrow L$ . Nous utiliserons cette transition, d'une part parce qu'elle est la plus intense, et d'autre part parce qu'elle ne donne aucune interférence avec d'autres éléments, pour les éléments analysés.

Si l'environnement de l'atome n'a qu'une faible probabilité d'absorber le rayonnement X, nous serons dans les conditions de couche mince, où l'intensité du rayonnement de fluorescence est directement proportionnelle à la quantité d'atomes irradiés. Pour

traduire cette propriété en analyse quantitative, nous irradiions l'échantillon à intensité constante avec un tube à rayons X à cible métallique (Cr, Sc, Cu, Au, W ...).

Le rayonnement sortant de l'échantillon est collimaté et dispersé par un cristal. Les photons de la bonne longueur d'onde (correspondant à la raie  $K\alpha$  de l'élément choisi), sont comptés par le courant qu'ils induisent soit dans un gaz (Compteur à Flux Gazeux), soit dans un solide (Compteur à Scintillation). La figure 4 montre un schéma simplifié du dispositif.



**Figure 4:** Dispositif pour l'analyse par spectrométrie de fluorescence X.

Il suffit alors de mesurer la réponse de l'appareil pour des masses déposées connues, pour obtenir pour chaque élément en couche mince le facteur de proportionnalité entre le nombre de photons comptés pendant une durée fixe et la masse d'élément. Le tableau 5 donne les conditions analytiques observées. Nous avons étalonné notre appareil suivant la méthode consistant à déposer

des gouttes d'élément en solution sur un filtre, et à laisser s'évaporer le solvant (Elichegaray et al., 1981; Losno et al., 1987).

Une étude systématique des gammes d'étalonnage a par ailleurs permis de déterminer:

1) les valeurs maximales des points hauts des gammes pour tous les éléments dosés par fluorescence X.

2) la charge totale admissible sur un filtre (tableau 6).

Nous avons pu de la sorte réaliser des gammes linéaires avec un point haut répété cinq fois, un blanc répété lui aussi cinq fois et un point de contrôle intermédiaire. L'incertitude sur la pente d'étalonnage apparaît alors directement en mesurant la dispersion des valeurs du point haut et du point zéro autour de leur moyenne, et le seuil en mesurant la dispersion des zéros de la gamme.

Elément	Cristal	Tube	Compteur	Seuil	Précision
t		primaire	ur		
Al	PET 002	chrome	CFG	75 ng	7 %
Si	PET 002	chrome	CFG	112 ng	6 %
P	GE 111	chrome	CFG	20 ng	4 %
S	GE 111	chrome	CFG	100 ng	6 %
Cl	GE 111	chrome	CFG	50 ng	5 %
K	LiF 100	chrome	CFG	20 ng	4 %
Ca	LiF 100	chrome	CFG	90 ng	5 %
Mn	LiF 100	cuivre	CFG	14 ng	4 %
Fe	LiF 100	cuivre	CFG	30 ng	4 %
Zn	LiF 220	or	CS	30 ng	4 %

**Tableau 5:** Analyse de l'insoluble en fluorescence X. CFG : Compteur à flux gazeux. CS : Compteur à scintillation.

Element	Al	P	S	K	Ca	Mn	Fe
Charge (µg)	48	676	458	337	675	676	>3400

**Tableau 6:** charge minérale totale admissible sur un filtre. (calculée à partir de Losno et al., 1987)

Pour tous les éléments sauf le calcium, nous avons toujours trouvé un seuil expérimental en bon accord avec les résultats théoriques de Gilfrich et Birks (1984). Ce seuil est proportionnel à la racine carrée du nombre de photons comptés pour un zéro. Ce facteur de proportionnalité est égal à 10 pour une confiance quantitative, et peut être pris égal à 3 pour une confiance

qualitative, où l'on admet une incertitude supérieure à 50 % sur le résultat de l'analyse. Or, ce seuil ne tient compte que des incertitudes liées au principe de la fluorescence X; le calcium qui possède un blanc très bas et une très forte pente voit son seuil plutôt fixé par la contamination des filtres Nuclepore utilisés, qui donne une dispersion plus importante que la dispersion théorique. Bien que dans ce cas un tel désaccord n'ait aucune importance, vu la quantité de calcium présente sur nos filtrats, il montre l'importance d'une vérification expérimentale des conditions analytiques.

## **2/ Analyse de Na, Mg, Cu, Pb, par spectrométrie d'absorption atomique.**

Comme ces éléments ne sont pas accessibles à notre appareillage de fluorescence X (Na et Mg sont trop légers, le Pb et le Cu ont un seuil trop élevé), nous avons dû les analyser en absorption atomique en flamme pour le sodium et le magnésium, et en four pour le cuivre et le plomb. Les filtres Nuclepore utilisés sont des membranes en polycarbonates très solides; elles ne peuvent être détruites par une attaque acide que si celle-ci est oxydante, par exemple une attaque perchlorique-nitrique sur banc de sable à 120°C. Un tel traitement peut conduire à une perte d'éléments tels le plomb ou le cadmium, par évaporation de sels volatils. Nous avons donc effectué une mise en solution des minéraux seuls en milieu nitrique à 80°C en bombe de téflon hermétiquement fermée. Les filtres sont séparés de leur bague par découpage sous hotte à flux laminaire et introduits dans une petite bombe de 5 ml en téflon injecté, fermée par un bouchon à vis hermétique également en téflon. Les bombes ont subi au préalable le même traitement de décontamination que les fioles en téflon utilisées pour recueillir l'eau de pluie. On rajoute ensuite dans chaque bombe 0,5 ml d'eau Milli-Q et 1,5 ml d'acide nitrique à 65 % ultrapur. Toutes les bombes sont alors hermétiquement closes, mises à l'étuve à 80°C pendant 5 jours, et agitées deux fois par jour. A la fin de cette première période, la solution claire contenue dans la bombe est

versée dans un flacon en polyéthylène propre de 20 ml qui est hermétiquement bouché. Nous rajoutons 3 ml d'eau pure dans la bombe et laissons 3 jours à l'étuve pour extraire tout le reste de la matière. Au bout de ce temps, la bombe et le filtre restant sont rincés à l'eau, et les eaux de rinçage récupérées dans le flacon précédemment utilisé. La quantité totale de chaque solution d'attaque est alors déterminée par pesée; elle varie entre 8 et 12 ml.

Comme il restait des particules solides inconnues dans certaines bombes, nous avons procédé à une deuxième attaque identique à la première, et conservé le produit de cette deuxième attaque dans des flacons séparés. Pour cette deuxième attaque, nous n'avons détecté aucun résidu d'éléments. Les solutions obtenues sont analysées directement en absorption atomique à four pour le plomb et le cuivre, en ayant soin de confectionner une gamme d'étalonnage à même concentration en acide nitrique que les solutions d'attaque. Les conditions opératoires, la sensibilité et la précision des mesures sont les mêmes que pour l'analyse du cuivre et du plomb dans la fraction soluble. Le sodium et le magnésium sont analysés en flamme, par dilution à 5 ml d'un millilitre de solution d'attaque additionné de 200 µl de la solution de flamme déjà utilisée. La précision des mesures en flamme est celle de la fraction soluble, augmentée de 2 % dus à la dilution. Nous donnons dans le tableau 7 les valeurs obtenues, en supposant un volume d'attaque de 10 ml.

---

Elément	Type	Seuil	Précision
Na	flamme	1000 ng	6 %
Mg	flamme	250 ng	7 %
Cu	four	4 ng	22 %
Pb	four	20 ng	17 %

---

**Tableau 7:** Dosage de l'insoluble en absorption atomique.

---

## VI) ANALYSE DE L'AEROSOL :

L'aérosol collecté par filtration totale se présente sous la forme d'une couche mince déposée sur une membrane Nuclépore en polycarbonate. Il est donc analysé de la même façon que la partie insoluble des précipitations.



**B: ETUDE GLOBALE DES RÉSULTATS OBTENUS, ORIGINE DE  
LA MATIÈRE DISSOUTE DANS LA PLUIE**

## **I) PROCESSUS DE FORMATION DE LA PLUIE, ABATTEMENT DE L'AEROSOL:**

Ce sont bien évidemment les espèces solides et gazeuses présentes dans l'atmosphère qui fournissent l'essentiel de la matière contenue dans l'eau de pluie. Celles-ci vont donc se trouver à l'origine de toutes les réactions chimiques qui se produisent dans la pluie. Aussi, pour pouvoir utiliser dans notre étude chimique ultérieure les résultats déjà connus sur l'aérosol, il est indispensable de faire le lien entre l'aérosol et la pluie, et d'étudier dans cette optique la manière dont s'effectue l'incorporation de la matière au sein des gouttes d'eau.

### **1/ Aspect physique :**

La matière collectée au cours d'un événement pluvieux résulte de phénomènes qui débutent par la formation de gouttes d'eau. Avant de se condenser, l'eau se trouve dans la masse d'air sous forme de vapeur, à une pression partielle  $P_{H_2O}$  inférieure à la pression de vapeur saturante  $P_{sat}$  de l'eau à la température  $T$  de la masse d'air. Par suite d'un refroidissement de cette masse d'air, causé dans la majorité des cas par une détente, la pression de vapeur saturante de l'eau diminue et le nuage se forme dès que celle-ci devient inférieure à la pression de vapeur  $P_{H_2O}$  de la masse d'air sèche. Ce schéma n'est cependant pas valable dans le cas théorique d'une masse d'air ne contenant aucune particule solide. En effet, la formation d'une goutte d'eau pure dans un air très pur se produit lorsqu'un essaim suffisamment important de molécules d'eau se rassemble dans un espace assez petit pour stabiliser une phase liquide. La très petite taille probable de ce germe de goutte implique une courbure très importante de la surface de séparation entre l'air et l'eau liquide, et fait donc intervenir dans l'équation thermodynamique d'équilibre liquide-vapeur l'expression de ce travail superficiel.

Soit  $\mu_{vap}$  et  $\mu_{liq}$  les potentiels chimiques respectifs des phases gazeuse et liquide. On peut écrire:

$$\mu_{vap} = \mu_{vap}^{\circ} + RT \log P_{H_2O} \quad [BI 1] \text{ (Atkins, 1980)}$$

où  $\mu_{vap}^{\circ}$  est le potentiel chimique standard de la vapeur d'eau,  $R$  la



constante des gaz parfaits ( $R=8,3144 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et  $T$  la température absolue.

De même, pour la phase condensée composée d'eau pure:

$$\mu_{\text{liq}} = \mu^{\circ}_{\text{liq}} + M/p \cdot G \cdot dS/dV \quad [\text{BI } 2]$$

Ce qui donne pour une goutte sphérique:

$$\mu_{\text{liq}} = \mu^{\circ}_{\text{liq}} + 2/3 \cdot G \cdot S$$

où  $\mu^{\circ}_{\text{liq}}$  est le potentiel chimique standard de l'eau liquide,  $M$  la masse molaire de l'eau,  $p$  sa masse volumique,  $G$  sa tension superficielle,  $V$  et  $S$  les volume et surface de la goutte d'eau.

En prenant comme hypothèse des gouttes d'eau sphériques de rayon  $r$ , nous pouvons écrire, pour une mole d'eau pure:

$$\mu_{\text{liq}} = \mu^{\circ}_{\text{liq}} + 2 \cdot M/p \cdot r \cdot G$$

d'où l'expression de la pression de vapeur saturante d'équilibre:

$$\mu_{\text{vap}} = \mu_{\text{liq}}$$

soit:

$$RT \ln P_{\text{sat}} = \mu^{\circ}_{\text{eau}} - \mu^{\circ}_{\text{vap}} + 2 \cdot M \cdot G/p \cdot r$$

En écrivant  $RT \ln P'_{\text{sat}} = \mu^{\circ}_{\text{eau}} - \mu^{\circ}_{\text{vap}}$ , valeur de la pression de vapeur saturante donnée dans les tables, cela donne:

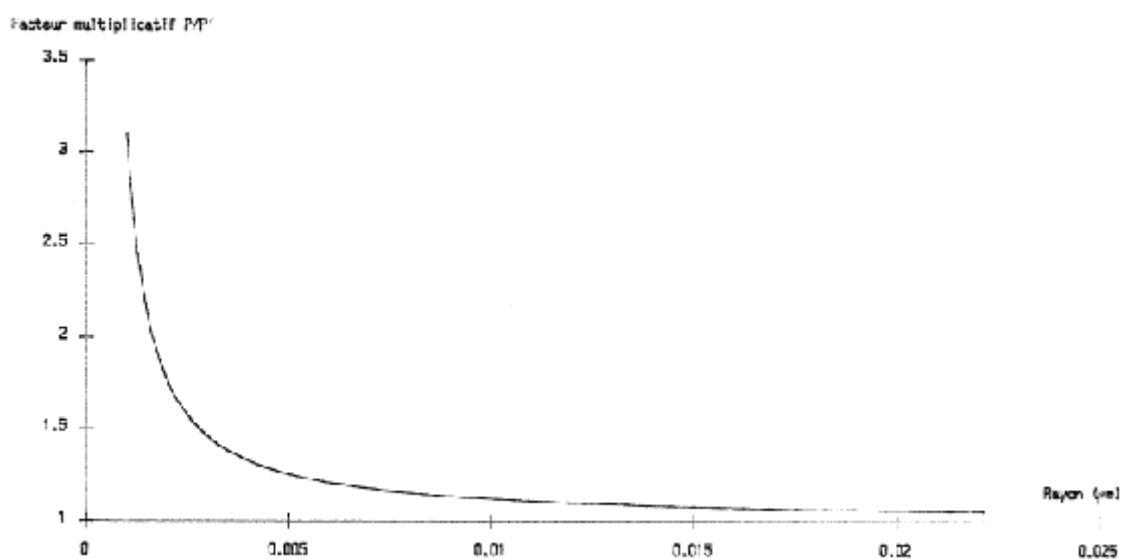
$$P_{\text{sat}} = P'_{\text{sat}} \cdot \exp \left( \frac{2 \cdot M \cdot G}{p \cdot r \cdot RT} \right)$$

Comme  $G$  est positif, plus  $r$  sera petit, plus la pression de vapeur saturante de l'eau sera élevée. La condensation de la vapeur d'eau dans l'air pur apparaît donc comme très difficile, car les très petites gouttes formées spontanément présentent des sursaturations très importantes. Une gouttelette de  $0,01 \mu\text{m}$  de rayon, contenant  $1,4 \cdot 10^5$  molécules sera en équilibre à  $10^{\circ}\text{C}$  avec une phase vapeur à la pression de vapeur égale à 1,2 fois la pression de vapeur saturante de l'eau pure donnée dans les tables (figure 5).

Si, au contraire, il existe une surface solide sur laquelle peut se condenser la vapeur d'eau, alors l'équation d'équilibre s'enrichit de la différence entre la tension superficielle solide/air et la tension superficielle solide/eau; d'autre part, le rayon de courbure de la surface de l'eau devient plus important, diminuant le terme  $dS/dV$ , proportionnel à  $1/r$ . C'est

donc sur toute la surface solide présentée par l'aérosol solide que va se condenser la vapeur d'eau dans la masse nuageuse saturée d'humidité. On peut calculer la surface qu'offre 1  $\mu\text{g}$  de solide de densité 3 (correspondant à un alumino-silicate moyen) divisé en sphères de 1  $\mu\text{m}$  de rayon.

Le volume d'une telle sphère est de:  $4,19 \cdot 10^{-18} \text{m}^3$ , sa masse de  $1,26 \cdot 10^{-14} \text{kg}$  et sa surface de  $1,26 \cdot 10^{-11} \text{m}^2$ . Il y a donc environ 80000 sphères pour 1  $\mu\text{g}$  de matière, soit une surface de  $10^{-6} \text{m}^2$  par  $\mu\text{g}$ .



**Figure 5:** Rapport des pressions de vapeur saturante d'une goutte sur la pression de vapeur saturante d'un plan d'eau en fonction du diamètre de cette goutte.

La concentration moyenne en aluminium de l'aérosol méditerranéen prélevé en Corse se situe aux alentours de  $160 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , avec des pointes à  $1600 \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$  en cas d'épisodes sahariens (Bergametti et al., 1989). On peut considérer que l'aluminium élémentaire représente 4 à 5% de la masse minérale totale. La quantité de matière minérale totale se situe donc aux alentours de  $3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , soit une surface de  $3 \cdot 10^{-6} \text{m}^2$  par mètre cube d'air. Il faut y rajouter une quantité similaire de carbone (Brémont, 1989), doublant donc le nombre de particules en suspension. Or, un mètre cube d'air saturé d'humidité à  $15^\circ\text{C}$  contient 0,71 mole ou 13 ml d'eau. Si on admet que toute cette eau se condense uniformément sur l'aérosol présent, on aboutit à 480000 gouttelettes de  $2,7 \cdot 10^{-8} \text{kg}$  et 0,36 mm de diamètre. Les gouttes de pluie recueillies sont

en général 2 à 5 fois plus grosses, soit en volume 8 à 125 fois plus importantes. La question se pose donc de savoir si les gouttes de pluie recueillies sont le fruit de la coalescence d'une centaine de gouttelettes primaires ou bien s'il y a sélection de l'aérosol sur lequel se condense la vapeur d'eau; c'est le problème de l'abatement, sur lequel nous reviendrons dans la dernière partie de ce chapitre.

D'un strict point de vue thermodynamique, la situation présentée précédemment décrit un équilibre très instable; il suffit qu'une gouttelette soit un peu plus grosse que les autres pour que sa tension de vapeur saturante devienne plus faible. A l'équilibre, un nuage se transformerait donc en une seule et unique goutte par évaporation de toutes les autres gouttes plus petites au profit de la goutte la plus grosse. Cette dernière remarque souligne donc le caractère dynamique et hors équilibre de la physique de formation d'un nuage précipitant.

La situation se trouve être radicalement différente dans le cas d'une condensation directe de l'eau vapeur à l'état solide, pour un nuage froid de neige. Il y a alors une importante interaction solide-solide entre l'aérosol et le cristal de glace en formation, car la croissance d'un cristal nécessite le plus souvent la présence d'un support de structure voisine. Il n'est pas impossible, dans ce cas, d'assister à une sélection plus importante de la nature de l'aérosol servant de germe, sans préjuger des phénomènes ultérieurs de capture.

## **2/ Interactions chimiques :**

Les phénomènes physiques de changement de phase de l'eau s'accompagnent de réactions chimiques dans la phase aqueuse, qui peuvent également influencer l'équilibre liquide-vapeur. Si le germe solide présente une surface hygroscopique, ou bien se dissout rapidement dans l'eau, le potentiel chimique du système composé de l'aérosol entouré d'eau est abaissé par condensation, et donc la pression de vapeur d'eau saturante s'en trouve également abaissée. On peut par ce mécanisme assister à une sélection chimique de l'aérosol sur lequel se condense le nuage,

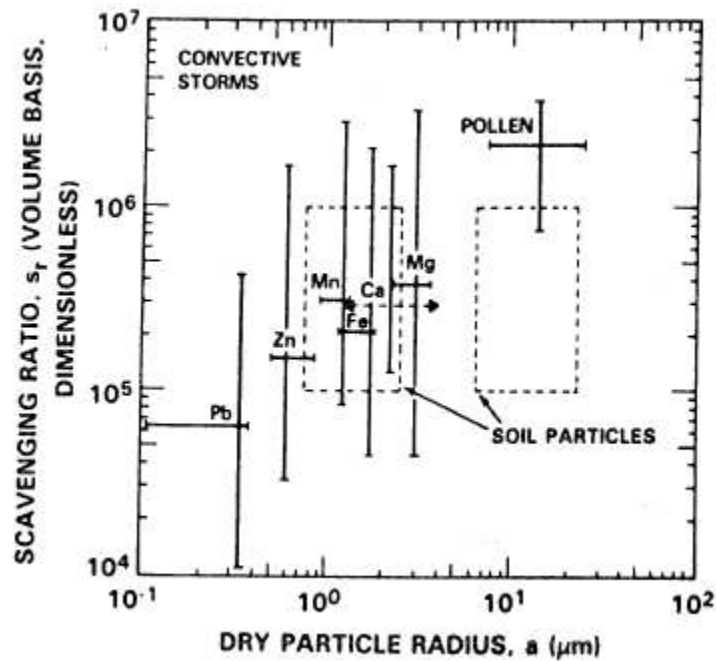
par exemple entre une particule de quartz pur et une particule de sel de mer ou d'acide sulfurique hydraté, ces deux dernières étant beaucoup plus hygroscopiques que la première.

La co-condensation ou la dissolution de gaz amène également son lot de perturbations, en nous faisant nous éloigner encore plus du cas simple et uniquement physique de la condensation de l'eau pure sur un aérosol inerte, mais c'est précisément l'étude de cette chimie qui constitue la matière principale de notre travail.

### **3/ L'abattement :**

Il a été attaché beaucoup d'importance au scavenging ratio (Jaffrezo, 1987; Jaffrezo et Colin, 1988; Barrie, 1985; Buat-Ménard et Duce, 1986; Gatz, 1974), défini comme le rapport des concentrations élémentaires massiques dans l'eau et dans l'air. Cependant, un tel rapport ne tient pas compte des conditions physico-chimiques réelles qui prévalent dans la précipitation d'un nuage, et en particulier ne prend pas en compte la quantité d'eau se condensant dans le nuage. En effet, en raisonnant sur une masse d'air-type dont seule la teneur en humidité, donc la température de rosée, varierait, il est aisé de s'apercevoir que pour une tension de vapeur d'eau plus forte, la quantité d'eau précipitée par condensation serait plus forte et, à abattement constant de l'aérosol, se traduirait par un "scavenging ratio" diminué dans les mêmes proportions. On ne peut donc comparer que des valeurs obtenues dans des conditions de température et d'humidité voisines.

D'autre part, le "scavenging ratio" est une grandeur très difficile à mesurer. Il faut en effet échantillonner la masse d'air juste avant sa transformation en nuage pour pouvoir établir ce rapport, et cette opération est impossible à effectuer dans un système précipitant frontal où le nuage se crée en même temps que se mélangent les deux masses d'air constituant les deux parties du front. Enfin, la littérature publiée à ce sujet (Slinn, 1983) indique une variabilité d'un facteur d'au moins cent sur tous les éléments étudiés (figure 6).



**Figure 6:** "Scavenging ratio" publiés dans la littérature (Slinn, 1983).

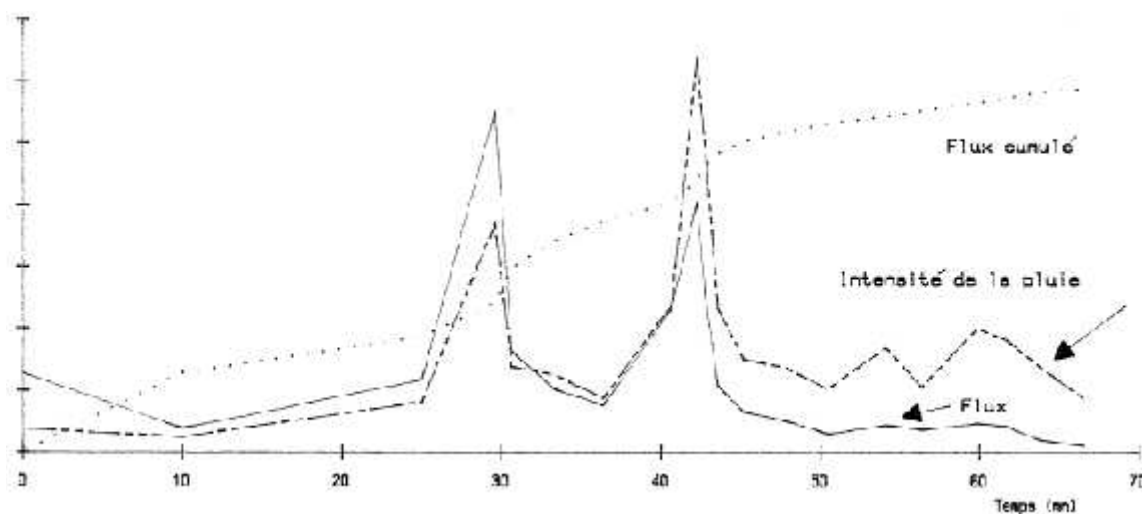
Cette difficulté de mesure est liée à une caractéristique plus profondément théorique des processus qui président à l'abatement par la pluie. Le sujet mis en équation par Slinn (1983) utilise principalement la variation de la concentration d'aérosol au cours du temps dans une même masse d'air, décrite par la dérivée **totale** par rapport au temps de la concentration  $C$  en aérosol dans une même masse d'air. Or, la quantité de matière recueillie au sol à un point de prélèvement fixe dépend du flux de matière au dessus de ce point fixe, et donc de la dérivée **partielle** de la concentration  $C$  en fonction du temps. L'identification avec le "Scavenging Ratio" n'a donc de sens que si les dérivées partielles par rapport aux coordonnées d'espace sont nulles, c'est à dire si les masses d'air qui survolent le site de prélèvement sont à chaque instant homogènes entre elles.

Ainsi, pour quantifier l'abatement, il paraît préférable de travailler en terme de flux de matière arrivant au sol, flux qui traduisent plus directement la vitesse d'appauvrissement de la masse d'air précipitante: une pluie intense et peu concentrée parce qu'il y avait beaucoup d'eau à condenser dans la masse d'air précurseur du nuage est alors équivalente à une faible pluie concentrée, pour des raisons d'humidité opposées. Ce flux s'écrit

(Slinn, 1983):  $F_x = C_x \cdot P$

où  $C$  est la concentration de l'élément  $X$  dans l'eau de pluie exprimée par exemple en  $\text{kg.m}^{-3}$  et  $P$  la pluviosité exprimée alors en mètre cube par seconde et par mètre carré; la grandeur  $F_x$  est alors bien un flux de matière en  $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

Nous avons repris selon cette méthode les données publiées par Jaffrezo et Colin (1988) sur le prélèvement séquentiel d'une pluie d'origine saharienne prélevée à Paris. Si, au lieu de porter la concentration des éléments étudiés en fonction du volume prélevé, on porte le flux d'élément en fonction du temps (figure 7), il apparaît une corrélation claire entre le flux et l'intensité de la précipitation, la majorité de la matière étant abattue durant les deux périodes de forte pluviosité. Ainsi, même si les premières gouttes de pluie sont intéressantes à prélever, elles ne participent pas beaucoup plus que les autres à la quantité de matière recueillie et sont donc de peu d'importance dans le total de l'échantillon.



**Figure 7:** Flux de zinc dans une pluie en fonction du temps.

#### **4/ Expression des résultats :**

Il convient maintenant de choisir la grandeur qui correspond le mieux à l'expression de nos résultats, le flux ou bien la concentration, ou bien la quantité totale abattue au cours d'une précipitation, ou encore la concentration finale moyenne

recueillie. L'idéal serait bien évidemment de mesurer en continu à la fois le flux et la concentration instantanée de chaque espèce intéressante, ce qui nous apporterait le maximum d'informations. Notre but n'est cependant pas de tenter d'expliquer de manière approfondie les mécanismes de formation des nuages, mais seulement d'essayer de comprendre quels sont les processus chimiques qui entrent en action au cours d'une précipitation. C'est pourquoi il nous a semblé suffisant de mesurer des concentrations moyennes intégrées sur quelques heures; il est cependant essentiel que chaque échantillon collecté ne corresponde qu'à un seul événement pluvieux. La quantité totale abattue par unité de surface au cours de chaque précipitation échantillonnée est alors facilement calculée en multipliant la concentration par la pluviosité mesurée par un pluviomètre étalonné de la Météorologie Nationale: à cause de l'exposition en plein vent et à dix mètres du sol du dispositif de prélèvement de la pluie, le volume collecté dans l'entonnoir s'écarte parfois notablement du volume théorique recalculé à partir de la mesure pluviométrique (tableau 8).

Lorsque nous discuterons de la chimie à l'intérieur de la goutte d'eau, c'est donc en terme de concentration que nous exprimerons les résultats. A l'inverse, lorsque nous voudrions évaluer l'impact de telle ou telle précipitation sur l'atmosphère par lessivage ou au contraire sur le milieu qui recevra la pluie, nous essayerons d'exprimer nos résultats en terme de flux, ou de quantité totale abattue.

Échantillon collecté (l)	Volume	Volume recalculé (l)
P 85	0.660	1.720
P1 86	0.334	0.873
P2 86	0.395	0.398
P3 86	0.493	0.718
P4 86	0.214	0.312
P5 86	0.382	0.150
P6 86	0.218	0.130
P7 86	0.121	0.127
P1 87	0.107	0.127
P2 87	0.030	0.035
P3 87	0.116	0.117
P4 87	0.286	0.290
P5 87	0.187	0.190

**Tableau 8**: Volumes prélevés comparés aux volumes calculés.



## II) COMPOSITION ET ORIGINE DES PLUIES :

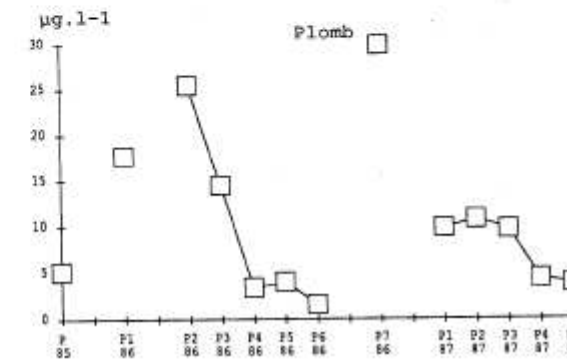
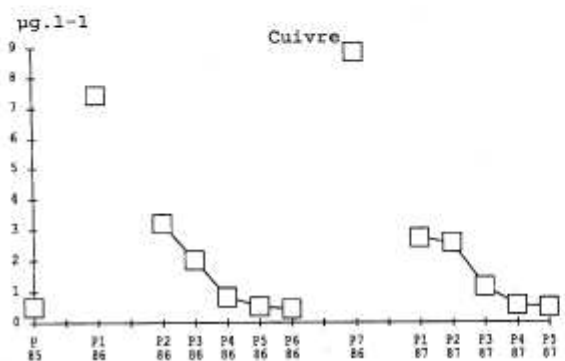
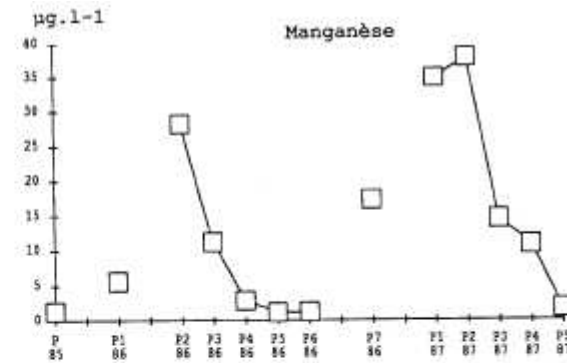
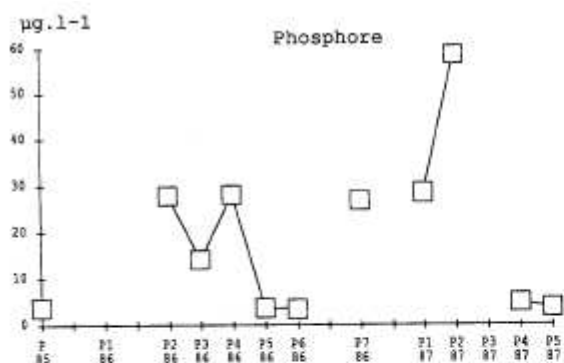
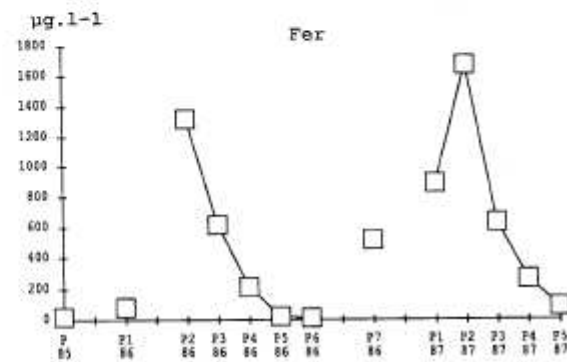
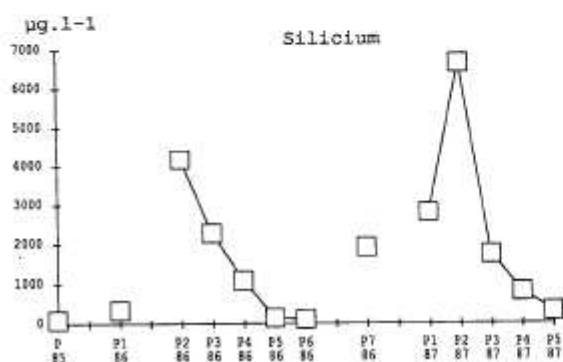
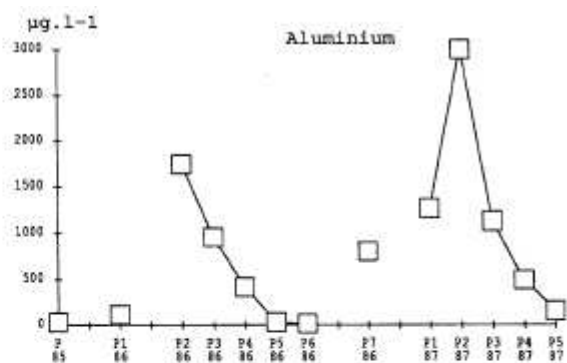
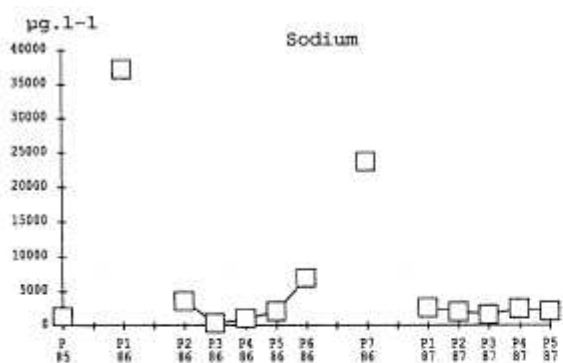
### 1/ Présentation des données :

Les résultats des analyses effectuées sur les 13 pluies collectées à Capo Cavallo sont reportés dans les tableaux 9 et 10. Qu'elles soient présentées en concentrations ou en flux, les variations élémentaire sont comparables car les précipitations ont toutes eu lieu à hygrométrie et température comparables. Ces valeurs sont en accord avec celles publiées dans la littérature (tableau 1) et correspondent à une zone de collecte dont les concentrations se situent entre celles observées dans des zones océaniques éloignées (comme l'atoll d'Enewetak dans le Pacifique nord) et des sites moyennement pollués comme la mer du Nord (Cambray et al., 1975).

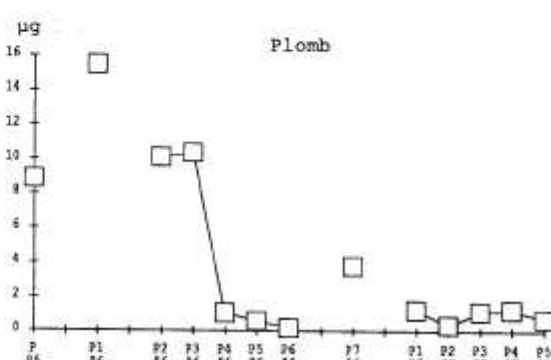
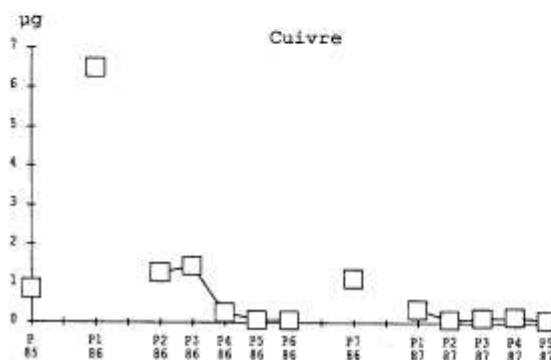
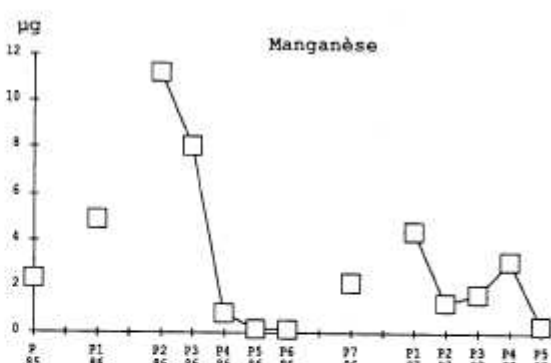
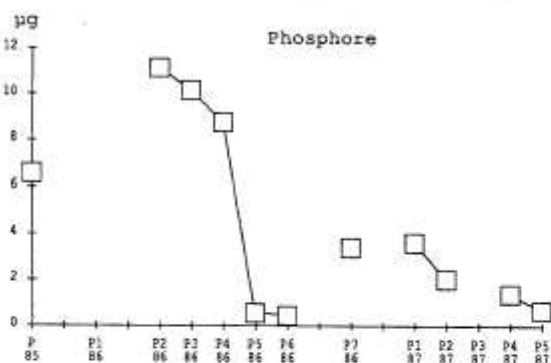
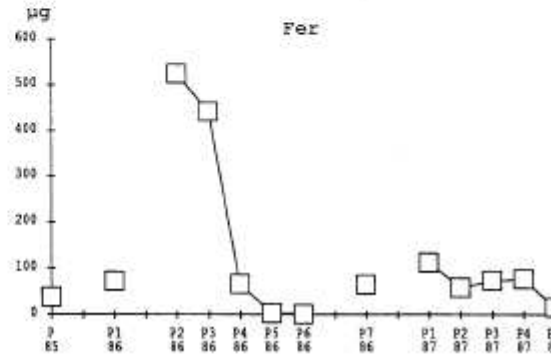
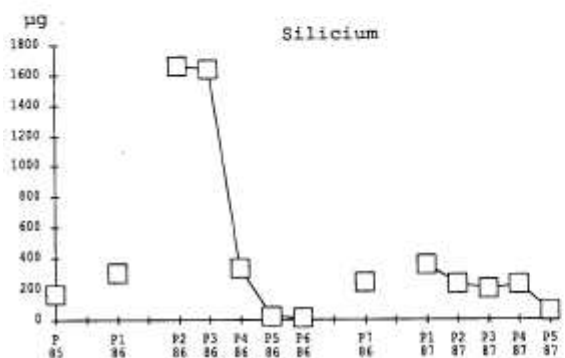
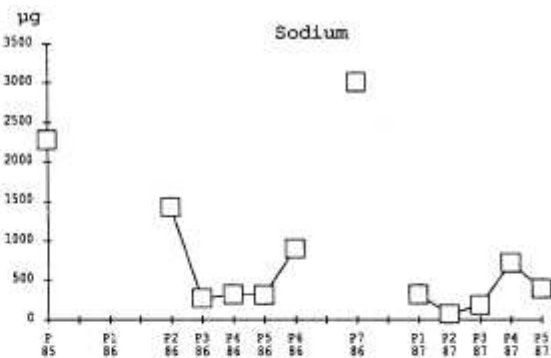
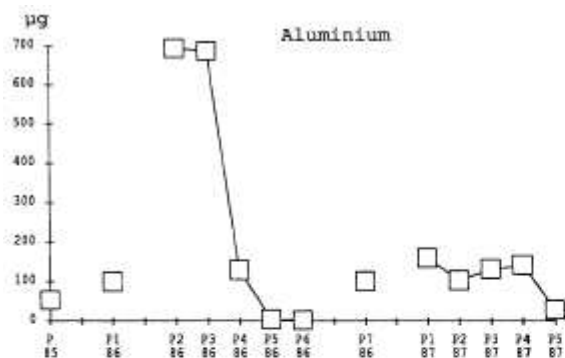
	P_85 1985	P1_86	P2_86	P3_86	P4_86	P5_86	P6_86	P7_86	P1_87	P2_87	P3_87	P4_87	P5_87
	1986								1987				
Date	22/10	22/03	07/04	08/04	08/04	09/04	09/04	18/04	22/10	22/10	29/10	29/10	29/10
pH		4.03	6.88	6.55	5.76	4.61	4.39		6.3	6.08	5.84	4.94	4.63
Na	1324	37230	3590	387	1036	2139	6917	23700	2570	2030	1610	2490	2100
Mg	163	5154	1405	442	219	313	897	3710	794	1033	565	384	277
Al	31.7	115	1740	955	417	32	15.7	800	1265	2990	1130	492	154
Si	96	346	4170	2280	1078	153	116	1920	2810	6640	1735	799	311
P	3.82	---	27.9	14.1	28	3.74	3.5	26.8	28.5	58.5	---	4.82	3.64
S	---	4983	2345	301	423	503	1410	---	1510	1768	640	877	562
Cl	---	80300	7815	1005	2380	4791	13000	---	6540	6110	2840	4720	3790
K	133	1658	598	146	157	75	349	1080	460	1438	296	117	204
Ca	122	1873	4940	1160	320	81	328	3990	3130	---	1610	504	160
Mn	1.37	5.64	28.2	11.2	2.8	1.1	1.18	17.2	34.9	37.9	14.5	10.8	1.72
Fe	21.8	83	1320	616	213	23.3	13	515	887	1670	629	264	85.6
Cu	0.5	7.43	3.21	2.02	0.83	0.53	0.45	8.86	2.74	2.57	1.16	0.56	0.49
Zn	9.71	160	25.9	10.9	14.1	26.3	19.3	371	105	23.8	23.7	8	8.92
Pb	5.15	17.8	25.5	14.5	3.44	3.98	1.57	29.8	9.82	10.7	9.7	4.38	3.83

**Tableau 9:** Concentrations élémentaires mesurées dans les eaux de pluie (Total en µg/l).

Cependant, il est difficile de donner une image moyenne des concentrations des différents éléments analysés en raison de la forte variabilité des teneurs et des flux observés d'une pluie à l'autre. Cette variabilité n'est guère surprenante dans la mesure où la matière incorporée dans l'eau de pluie est constituée de l'aérosol solide et de gaz. On retrouve donc au niveau des concentrations élémentaires dans les pluies les variabilités



**Figures 8a,b,c,d,e,f,g,h:** Concentrations de Na, Al, Si, P, Mn, Fe, Cu, Pb dans les pluies collectées.



**Figures 9a,b,c,d,e,f,g,h:** Flux de Na, Al, Si, P, Mn, Fe, Cu, Pb au cours de chaque évènement pluvieux collecté.

temporelles du même ordre de grandeur que celles observées par Bergametti et al. (1989) dans l'aérosol collecté à Capo Cavallo. De même, ces variations de concentration d'un événement pluvieux à l'autre n'affectent pas tous les éléments de la même façon.

	P_85 1985	P1_86	P2_86	P3_86	P4_86	P5_86	P6_86	P7_86	P1_87	P2_87	P3_87	P4_87	P5_87
	1986								1987				
Date	22/10	22/03	07/04	08/04	08/04	09/04	09/04	18/04	22/10	22/10	29/10	29/10	29/10
Na	2280	32500	1428	278	323	321	899	3007	326	71	190	722	398
Mg	281	4500	559	317	68	47	116	472	101	36	66	111	52
Al	54.6	101	694	686	130	4.82	2.04	101	161	105	133	143	29.1
Si	166	302	1660	1640	336	23	15.1	244	356	233	204	232	59
P	6.57	---	11.1	10.1	8.75	0.56	0.46	3.4	3.62	2.05	---	1.4	0.69
S	---	4350	933	216	132	75	183	---	192	62	75	254	106
Cl	---	70100	3110	722	742	719	1690	---	831	214	334	1370	719
K	229	1447	238	105	49	11.2	45.3	137	58	50	35	34	38.7
Ca	209	1635	1966	834	100	12.1	42.6	507	398	---	189	146	30.3
Mn	2.36	4.92	11.2	8.04	0.87	0.17	0.15	2.19	4.43	1.33	1.71	3.14	0.33
Fe	37.6	72.6	525	442	66	3.5	1.69	65	113	59	74	77	16.2
Cu	0.86	6.49	1.28	1.45	0.26	0.08	0.06	1.13	0.35	0.09	0.14	0.16	0.09
Zn	16.7	140	10.3	7.84	4.41	3.94	2.51	47	13.3	0.84	2.79	2.32	1.69
Pb	8.86	15.5	10.1	10.4	1.07	0.6	0.2	3.79	1.25	0.38	1.14	1.27	0.72

**Tableau 10:** Quantités totales abattues à chaque pluie en  $\mu\text{g}$  sur une surface de  $452 \text{ cm}^2$ .

Considérons les séries d'échantillons P286 à P686 et P187 à P587 prélevés successivement au cours du passage d'un front au dessus de Capo Cavallo et donnant deux séries de 5 pluies individuelles et rapprochées. On peut observer sur les figures 8(i) et 9(i) la décroissance continue des concentrations et des flux d'aluminium, de silicium, de phosphore, de manganèse, de fer, de cuivre et de plomb pour ces deux suites, alors qu'elle est irrégulière pour le sodium. D'autre part les travaux sur l'aérosol menés en parallèle sur le site (Bergametti et al., 1989; Bergametti, 1987) font apparaître clairement une forte décroissance de la concentration en aérosol d'une masse d'air où se produit une précipitation, par lessivage. Aussi, pour qu'une nouvelle pluie recommence à abattre de la matière, il faut que la masse d'air ait été réalimentée soit par mélange avec une autre masse d'air plus riche, soit par les émissions d'une source en son sein. Or, le temps de réalimentation par mélange du réservoir atmosphérique au dessus de Capo Cavallo a été estimé à une période d'au moins deux jours (Bergametti et al., 1989) et donc supérieure à la durée de passage du front

précipitant correspondant à une série d'échantillons, et la seule émission locale est le fait de la mer. La baisse de concentration élémentaire dans l'eau de pluie ne fait donc que traduire l'appauvrissement des masses d'air en aérosols. La première série à décroissance monotone concerne des éléments qui n'ont pas de sources locales, alors que, comme nous allons l'expliquer plus loin, l'atmosphère peut être réalimentée en sodium, magnésium, soufre, chlore et potassium par l'émission locale d'aérosol marin. Cela nous conduit à dégager dans un premier temps les rôles respectifs joués par les différentes sources de matière particulaire dans la composition chimique des précipitations collectées en Méditerranée occidentale. Il est donc nécessaire de tenter une approche quantitative de la contribution des différentes sources et de relier cette contribution aux phénomènes météorologiques à l'échelle synoptique.

Les constatations qualitatives que nous venons de faire indiquent l'existence probable de plusieurs sources de matière dans les pluies, en bon accord avec les travaux effectués sur le site à propos de l'aérosol. Nous allons donc dans le paragraphe suivant essayer de déterminer quantitativement la provenance et les sources des éléments présents dans l'eau de pluie.

## **2/ Les sources de matière :**

Comme la pluie se forme par condensation et coalescence d'eau et d'aérosols, nous ne discuterons pas dans le détail des sources qui ont été largement documentées par les études menées sur les aérosols (Bergametti, 1987). Nous rappellerons simplement qu'il existe en Méditerranée occidentale trois principales sources de matière alimentant l'atmosphère. La source la plus proche est la génération d'aérosols par la mer, qui émet constamment des particules de sels de mer dans l'atmosphère. Celles-ci résultent de l'évaporation de micro-gouttelettes arrachées à la couche superficielle de l'eau par "bubbling", sous l'effet du vent, (Blanchard, 1983; Weisel et al., 1984), et aussi de l'oxydation d'une composante gazeuse contenant par exemple du soufre organique, suivie éventuellement d'une condensation de ces gaz en

particules (Liss, 1983; N'Guyen et al., 1984; Andreae, 1986).

L'érosion éolienne des sols, et surtout des sols désertiques, constitue l'autre source naturelle de matière atmosphérique à Capo Cavallo, le volcanisme et les feux de forêt ayant un impact marginal sur le site (Bergametti, 1987). Cette source crustale est caractérisée par des apports intenses et sporadiques venant se superposer à un fond plus régulier.

La troisième source mise en évidence englobe tous les rejets atmosphériques dus à l'industrie humaine, que ce soit sous forme d'aérosols solides ou bien de gaz (Pacyna, 1984; Semb, 1978).

Les études conduites sur les aérosols montrent qu'à Capo Cavallo, la seule source locale d'aérosol est la source marine. En effet, une étude des concentrations de ces éléments, menée sur un an en relation avec la trajectographie des masses d'air, a clairement montré que les particules d'origine anthropique ou crustale résultent dans l'atmosphère de Capo Cavallo d'un transport à longue distance à partir de sources continentales européennes ou africaines.

### **3/ Etude quantitative des sources, traceurs de source :**

#### **a) étude générale**

Afin d'étudier plus finement les caractéristiques des pluies, il est nécessaire de pouvoir déterminer quantitativement le mieux possible la forme sous laquelle les éléments chimiques sont introduits dans le système précipitant, et donc de déterminer avant tout leur provenance. C'est encore une fois les études d'aérosol qui nous indiquent que les sources évoquées précédemment émettent chacune un spectre d'éléments particulier dans des proportions plus ou moins bien définies. Le suivi journalier d'aérosol à Capo Cavallo reflète l'importance relative de chacune de ces sources dans l'atmosphère de la Méditerranée occidentale pour les éléments étudiés ici.

En raison du mode de génération de l'aérosol marin, celui-ci est composé des éléments qui se trouvent dans la couche superficielle de l'eau de mer, et donc principalement de sodium et de chlore. De

plus, si on se réfère au mode de génération de cet aérosol, par évaporation de gouttelettes d'eau salée (Blanchard, 1983), il est clair que tous les éléments contenus dans la gouttelette d'eau de mer vont rester dans les mêmes proportions entre eux, pourvu qu'ils ne possèdent pas normalement de phase gazeuse. On peut admettre pour les éléments majeurs que la composition de la goutte d'eau originelle sera celle de l'eau de mer (dont la composition est donnée par Brewer, 1975). Un problème se pose en revanche pour les éléments traces, comme par exemple le zinc, dont la concentration peut varier brutalement dans la couche superficielle d'où partent les gouttes générant l'aérosol, et donc perturber les rapports élémentaires par de forts enrichissements (Weisel et al., 1984). Il ressort enfin que l'aérosol marin sera composé majoritairement de sodium, de chlore, de magnésium et de soufre avec des proportions non négligeables de potassium et de calcium. La composition de l'aérosol crustal est moins bien définie. Non seulement il existe une certaine hétérogénéité dans la composition de la croûte terrestre, mais encore l'érosion éolienne exerce une activité sélective sur les éléments emportés, par exemple l'appauvrissant en silice (Rahn, 1976a), ou l'enrichissant en calcium (Gomes, 1989; Rognon et al., 1988). Il reste cependant qu'une composition moyenne crustale reste applicable, à condition de tenir compte des remarques précédentes pour toute interprétation.

Si on se réfère à un modèle quelconque de croûte (Goldschmidt, 1958; Vinogradov, 1959; Taylor, 1964; Mason, 1966; Wedepohl, 1971; Turekian, 1971; Bowen, 1966), on peut constater que les éléments les plus abondants parmi ceux que nous avons analysés sont: la silice, l'aluminium et le fer, avec des proportions non négligeables de calcium, de magnésium et de sodium; les éléments-traces les plus abondants se trouvant être le manganèse et le phosphore.

Enfin, la source anthropique est essentiellement constituée de soufre (émis sous forme de dioxyde qui se transforme en acide sulfurique), d'acide nitrique, et aussi, avec des proportions significatives, de métaux-traces: plomb, zinc, cuivre, manganèse

et aussi du fer, de l'aluminium et du phosphore (Pacyna, 1984). Mais contrairement aux deux sources naturelles précédemment citées, les émissions se font dans des rapports très variables, aussi bien dans l'espace que dans le temps. Un moteur d'automobile à essence émet des oxydes d'azote et du plomb, alors qu'une chaudière à charbon émet essentiellement du soufre comme polluant. C'est pourquoi cette source ne se présente pas comme une moyenne, mais plutôt comme la superposition de sources individuelles localisées ayant chacune un spectre particulier.

Ainsi, l'observation des valeurs données par les modèles de mer et de croûte permet de constater que le sodium, le chlore et le soufre sont des éléments majeurs dans l'eau de mer et très minoritaires dans la croûte, alors que l'aluminium et le silicium sont majeurs dans la croûte et seulement à l'état de traces dans l'eau de mer. De plus, l'étude de l'aérosol à Capo Cavallo montre que l'aluminium, le silicium et le sodium n'ont pas ou peu de composante anthropogénique, contrairement au soufre. Ces trois premiers éléments ont donc chacun la propriété de n'être notablement présents que dans un seul type de source: l'érosion des sols pour l'aluminium et le silicium, et la mer pour le sodium. Ces éléments marquent d'une façon fiable leur origine et donc la source d'où ils proviennent et peuvent alors être utilisés comme traceurs de source.

S'il n'y a pas de fractionnement des éléments au cours de l'emport et du transport de ceux-ci par l'atmosphère, la notion de traceur peut revêtir un sens quantitatif. L'aérosol marin présentera des rapports au sodium identiques à ceux de l'eau de mer pour des éléments ne subissant pas de fractionnement. Il en sera de même en moyenne des rapports à l'aluminium et au silicium pour l'aérosol crustal.

Des problèmes d'incertitude analytique sur le silicium dissous nous obligent par ailleurs à choisir l'aluminium seul comme traceur crustal. Il est alors possible de corriger la valeur du sodium de sa composante crustale (Rahn, 1976b) pour obtenir ce que nous appellerons le sodium marin par le calcul:

$$\text{Na}_{\text{marin}} = \text{Na} - \text{Al} \cdot (\text{Na}/\text{Al})_{\text{modèle}} \quad [\text{BII } 1]$$



où  $(\text{Na}/\text{Al})_{\text{modèle}}$  est le rapport de ces éléments dans le modèle de croûte choisi pour la correction. Les deux éléments retenus, l'aluminium et le sodium marin, peuvent donc à présent servir de référence quantitative des sources respectivement crustale et marine.

Si l'on considère un élément quelconque X qui ne subit pas de fractionnement relativement au traceur  $T_y$  de la source y, on peut en déduire la quantité  $X_y$  d'élément X émis conjointement au traceur T par la source y:

$$X_y = T_y * (X/T)_y \quad [\text{BII } 2]$$

où  $(X/T)_y$  est le rapport élémentaire de l'élément X au traceur T dans la source y. Ce qui donne pour les sources crustale et marine:

$$X_{\text{crustal}} = \text{Al} * (X/\text{Al})_{\text{croûte}} \quad [\text{BII } 3]$$

$$X_{\text{marin}} = \text{Na}_{\text{marin}} * (X/\text{Na})_{\text{mer}} \quad [\text{BII } 4]$$

Il est commode d'exprimer les résultats soit en terme de pourcentage d'élément appartenant à la source y, soit en terme de facteur d'enrichissement calculé comme suit:

$$F_{X,y} = (X/X_y).$$

Une fois la source identifiée, nous pouvons calculer la part de l'élément X qui ne provient pas de la source y considérée. Cette quantité se calcule par:

$$X_{\text{non } y} = X - X_y \quad [\text{BII } 5]$$

Parfois, la quantité  $X_y$  d'élément X provenant de la source y est du même ordre de grandeur que la quantité X totale de cet élément. Il se pose donc le problème de la signification de la grandeur  $X_{\text{non } y}$ , différence entre ces deux valeurs. Nous devons donc, dès à présent, calculer l'incertitude  $\delta X_{\text{non } y}$  et identifier les paramètres dont elle dépend.

Nous avons:

$$\delta X_{\text{non } y} = \delta X + \delta X_y$$

soit, compte tenu de l'expression de  $X_y$  [BII 2]:

$$\delta X_{\text{non } y} = X.E\%_X + X_y(E\%_T + D\%_{X,y}) \quad [\text{BII } 6]$$

où  $E\%_X$  est l'incertitude relative sur l'élément X

$E\%_T$  est l'incertitude relative sur le traceur T

$D_{X,y}^{\circ}$  est la dispersion des valeurs de X par rapport à T dans le modèle de la source y, soit  $E_{(X/T),y}^{\circ}$ .

Pour la composante non crustale, nous avons:

$$\delta X_{\text{non crustal}} = X E_X^{\circ} + X_{\text{crustal}} (E_{Al}^{\circ} + D_{X,\text{croûte}}^{\circ}) \quad [\text{BII } 7]$$

l'incertitude relative sur  $X_{\text{non crustal}}$  s'écrivant:

$$E_{\text{non crust.}}^{\circ} = \frac{X}{X_{\text{non crust.}}} E_X^{\circ} + \frac{X_{\text{crus.}}}{X_{\text{non crust.}}} (E_{Al}^{\circ} + D_{X,\text{croûte}}^{\circ})$$

Il est possible d'écrire cette expression en faisant apparaître les facteurs d'enrichissement. On a:

$$\frac{X}{X_{\text{non crust.}}} = \frac{F_{X,\text{croûte}}}{F_{X,\text{croûte}} - 1} \quad \text{et} \quad \frac{X_{\text{crus.}}}{X_{\text{non crust.}}} = \frac{1}{F_{X,\text{croûte}} - 1}$$

D'où l'expression:

$$E_{X_{\text{non crust.}}}^{\circ} = \frac{F_{X,\text{croûte}}}{F_{X,\text{croûte}} - 1} E_X^{\circ} + \frac{1}{F_{X,\text{croûte}} - 1} (E_{Al}^{\circ} + D_{X,\text{croûte}}^{\circ}) \quad [\text{BII } 8]$$

Il vient alors une condition d'existence possible d'une part non crustale, en écrivant  $E_{X_{\text{non crust.}}}^{\circ} < 1$ , soit:

$$F_{X,\text{croûte}} > \frac{1 + E_{Al}^{\circ} + D_{X,\text{croûte}}^{\circ}}{1 - E_X^{\circ}} \quad [\text{BII } 9]$$

Pour la source marine, cela donne:

$$\delta X_{\text{non marin}} = X E_X^{\circ} + X_{\text{marin}} (E_{Na \text{ marin}}^{\circ} + D_{X,\text{mer}}^{\circ})$$

L'incertitude  $E_{Na \text{ marin}}^{\circ}$  est calculée à partir de l'incertitude analytique sur Na et en écrivant  $Na_{\text{marin}} = Na_{\text{non crust.}}$ .

$$\delta Na_{\text{marin}} = \delta Na + Na_{\text{crus.}} (E_{Al}^{\circ} + D_{Na,\text{croûte}}^{\circ})$$

soit:

$$E_{Na \text{ marin}}^{\circ} = F_{Na,\text{mer}} E_{Na}^{\circ} + (F_{Na,\text{mer}} - 1) (E_{Al}^{\circ} + D_{Na,\text{croûte}}^{\circ})$$

d'où la relation:

$$\Delta X_{n.m.} = X \cdot E_X^{\circ} + X_m \cdot (F_{Na,m.} E_{Na}^{\circ} + (F_{Na,m.} - 1) (E_{Al}^{\circ} + D_{Na,\text{cr.}}^{\circ})) + D_{X,m.}^{\circ} \quad [\text{BII } 10]$$

Compte tenu de l'homogénéité de l'eau de mer, on peut poser:

$$D_{X,\text{mer}}^{\circ} = 0.$$

La dispersion du sodium dans les modèles de croûte est importante, et dans tous les cas supérieure à l'incertitude analytique sur l'aluminium (voir le paragraphe suivant à ce sujet). Avec ces deux simplifications il reste:

$$E_{Xn.mar.}^{\%} = \frac{1}{F_{X,mer} - 1} (F_{X,mer} E_X^{\%} + F_{Na,mer} E_{Na}^{\%} + (F_{Na,mer} - 1) D_{Na,croûte}^{\%}) \quad [BII 11]$$

Il apparaît dans cette expression [BII 11] que plus la composante crustale du sodium est importante, plus son facteur d'enrichissement marin sera important et donc plus le dernier terme de la somme sera important, l'incertitude sur la part non marine de X croît alors beaucoup. On peut de la même façon que pour la croûte en tirer une inégalité à respecter:

$$E_{X \text{ non marin}}^{\%} < 1 \quad [BII 12]$$

### **b) choix des modèles de source.**

La source marine est la mieux connue car c'est la plus homogène. En effet, si la salinité d'une eau de mer peut varier de 3,3% à 3,7%, la composition du sel lui-même reste particulièrement constante en éléments majeurs. Nous utiliserons donc une référence marine établie par Brewer (1975). Cependant, comme nous l'avons écrit auparavant, le mode de génération de l'aérosol marin fait que c'est de l'eau de mer de surface qui est expulsée préférentiellement. Celle-ci peut présenter une composition en éléments-traces très affectée par l'activité biologique superficielle, et donc introduire des erreurs dans leur appréciation; il nous faut donc prendre des précautions pour l'interprétation de la quantification de la source marine pour des éléments tels que le zinc, le fer, le phosphore, la silice ou le manganèse.

La source crustale doit faire l'objet d'une étude plus approfondie. Il existe en effet beaucoup de modèles proposés dans la littérature (Goldschmidt, 1958; Taylor, 1964; Mason, 1966; Wedepohl, 1971; Turekian, 1971; Vinogradov, 1959; Bowen, 1966) faisant référence à des compositions variées. De plus, nous disposons de modèles de roches générales, de roches sédimentaires et de sols. Il peut paraître à première vue plus judicieux d'utiliser un modèle de sol comme générateur d'aérosols, mais celui-ci risque de ne pas tenir compte de la spécificité des sols

transportés à Cavallo. La matière crustale abattue sur la Corse provient essentiellement de l'abrasion éolienne du sol saharien. Comme tous les sols, celui-ci est issu de roches dégradées par des phénomènes de surface: intempéries, végétation, fragmentation thermique, etc... . La localisation géographique du Sahara en fait cependant un endroit particulier où sont notamment minimisés les processus liés à la végétation et au lessivage par les pluies. La matière exposée au vent paraît donc plus proche chimiquement d'une roche que d'un sol, tels qu'ils sont entendus dans les modèles. Il nous reste le choix entre un modèle général de roche (Goldschmidt, 1958; Taylor, 1964; Mason, 1966; Wedepohl, 1971; Turekian, 1971) ou un modèle plus spécifique de roche sédimentaire (Mason, 1966), dont est constitué en grande majorité le sol saharien. Toutefois, la quantification de la source crustale présente une grande incertitude, due d'ailleurs à l'hétérogénéité de la croûte elle-même, que nous allons essayer ici de mesurer.

	masse g.mol <sup>-1</sup>	mer (Brewer) mmol.l <sup>-1</sup>	sols, rapports sur Al valeur (incertitude)
C	12.011	2.30E+0	
N	14.006	1.07E+1	
Na	22.989	4.68E+2	3.50E-1 (6.0E-2)
Mg	24.305	5.32E+1	3.01E-1 (1.2E-1)
Al	26.982	7.40E-5	1.00E+0 (0.0E+0)
Si	28.085	7.10E-2	3.71E+0 (3.1E-1)
P	30.974	2.00E-3	1.25E-2 (2.2E-3)
S	32.060	2.82E+1	4.78E-3 (1.6E-3)
Cl	35.453	5.46E+2	3.70E-3 (2.1E-3)
K	39.098	1.02E+1	2.95E-1 (8.5E-2)
Ca	40.080	1.02E+1	4.80E-1 (1.5E-1)
Mn	54.938	3.60E-6	1.06E-2 (1.9E-3)
Fe	55.847	3.50E-5	5.85E-1 (1.5E-1)
Cu	63.546	8.00E-6	6.37E-4 (2.2E-4)
Zn	65.380	7.60E-5	8.98E-4 (1.3E-4)
Cd	112.410	1.00E-6	2.20E-6 (9.0E-7)
Pb	207.200	2.00E-7	1.61E-4 (3.6E-5)

**Tableau 11:** Modèles utilisés.

Nous avons trouvé dans la littérature 6 modèles de croûte terrestre employés usuellement. Chacun de ces modèles donne une composition unique en chaque élément, et donc un rapport X/Al fixe pour chaque élément. Pour pouvoir calculer l'incertitude  $E\%_{Xnon\ y}$  et

donc déterminer la signification des facteurs d'enrichissement calculés, nous avons besoin d'une valeur pour la dispersion  $D_{X,Y}^{\circ}$  du modèle utilisé pour l'élément X. Nous avons fait l'hypothèse que cette dispersion, qui reflète l'hétérogénéité de la source crustale, est au minimum égale à la dispersion engendrée par les modèles eux-mêmes. Pour synthétiser les valeurs des rapports élémentaires à l'aluminium, nous avons choisi comme valeur du rapport X/Al la moyenne entre les deux valeurs extrêmes des modèles choisis en référence. Le coefficient de dispersion  $D_{X, \text{croûte}}^{\circ}$  est alors calculé comme l'écart maximum entre cette valeur médiane et les deux extrêmes. La solution retenue est ainsi symétrique dans ses incertitudes. Les valeurs retenues sont reportées dans le tableau 11.

**c) application aux pluies méditerranéennes collectées à Capo Cavallo.**

Les tableaux 12a et 13a donnent les valeurs des facteurs d'enrichissement des éléments choisis, par rapport à la mer et au modèle de croûte sélectionné. Il ressort tout d'abord que les facteurs d'enrichissement marins sont toujours supérieurs à l'unité, et dans l'ensemble supérieurs aux facteurs d'enrichissement crustaux. Cela nous indique qu'il n'y a pas de perte par rapport au sodium pour les éléments marins étudiés; d'autre part, ces résultats reflètent la très forte prédominance du chlore et du sodium dans l'eau de mer par rapport à tous les autres éléments. Nous pouvons noter à ce niveau que, hormis pour les pluies P386 et P287, le facteur d'enrichissement marin du sodium est suffisamment proche de 1 et que l'incertitude sur son calcul est assez faible pour justifier la validité de la correction du sodium crustal.

Il n'y a que deux éléments, le zinc et le plomb, qui ont des facteurs d'enrichissement très élevés ( $>10$ ) dans tous les échantillons collectés, à la fois par rapport à la mer et par rapport à la croûte, ce qui indique donc sans ambiguïté pour ces éléments une origine qui n'est ni marine ni crustale, donc certainement anthropique.

	P_85	P1_86	P2_86	P3_86	P4_86	P5_86	P6_86	P7_86	P1_87	P2_87	P3_87	P4_87	P5_87
	1985	1986							1987				
Date	22/10	22/03	07/04	08/04	08/04	09/04	09/04	18/04	22/10	22/10	29/10	29/10	29/10
Na	1	1	1	7	1	1	1	1	1	2	1	1	1
Mg	1	1	4	70	2	1	1	1	3	9	4	1	1
Al	1E+5	2E+4	3E+6	1E+8	3E+6	8E+4	1E+4	2E+5	3E+6	2E+7	5E+6	1E+6	4E+5
Si	4E+2	5E+1	8E+3	2E+5	7E+3	4E+2	9E+1	4E+2	7E+3	4E+4	8E+3	2E+3	8E+2
P	5E+2	---	2E+3	5E+4	5E+3	3E+2	9E+1	2E+2	2E+3	1E+4	---	4E+2	3E+2
S	---	2	9	68	6	3	2	---	8	21	6	5	3
Cl	---	1	1	11	1	1	1	---	2	3	1	1	1
K	3	1	5	74	5	1	1	1	6	39	7	1	3
Ca	2	1	44	578	9	1	1	4	39	---	35	6	2
Mn	6E+4	8E+3	5E+5	1E+7	2E+5	3E+4	9E+3	4E+4	9E+5	2E+6	6E+5	3E+5	5E+4
Fe	9E+4	1E+4	2E+6	6E+7	1E+6	6E+4	1E+4	1E+5	2E+6	9E+6	3E+6	6E+5	2E+5
Cu	8E+3	4E+3	2E+4	8E+5	2E+4	5E+3	1E+3	8E+3	3E+4	6E+4	2E+4	5E+3	5E+3
Zn	2E+4	9E+3	2E+4	4E+5	3E+4	3E+4	6E+3	3E+4	1E+5	5E+4	4E+4	7E+3	9E+3
Pb	1E+6	1E+5	2E+6	7E+7	1E+6	5E+5	6E+4	3E+5	1E+6	3E+6	2E+6	5E+5	5E+5

**Tableau 12a:** Facteurs d'enrichissement marin.

	P_85	P1_86	P2_86	P3_86	P4_86	P5_86	P6_86	P7_86	P1_87	P2_87	P3_87	P4_87	P5_87
Na	971%	7397%	64%	26%	74%	1538%	###	694%	64%	33%	50%	133%	330%
Mg	257%	64%	10%	7%	17%	45%	119%	34%	11%	9%	11%	33%	82%
Al	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%
Si	6%	6%	6%	6%	6%	6%	6%	6%	6%	6%	6%	6%	6%
P	5%	---	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	---	5%	5%
S	---	20%	7%	7%	8%	10%	11%	---	7%	7%	8%	8%	9%
Cl	---	50%	34%	20%	31%	41%	203%	---	24%	18%	59%	85%	332%
K	10%	50%	8%	7%	8%	-176%	30%	43%	8%	6%	8%	34%	11%
Ca	11%	33%	5%	5%	6%	4090%	41%	8%	5%	---	5%	7%	14%
Mn	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%
Fe	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%
Cu	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%
Zn	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%
Pb	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%

**Tableau 12b:** Erreurs sur la part non marine des éléments.

Il faut cependant éviter de se laisser tromper par la seule étude du facteur d'enrichissement; nous avons précédemment écrit que l'émission principale de l'activité humaine est le soufre sous la forme de son dioxyde, et donc à terme, après oxydation, d'acide sulfurique. Lorsqu'on compare les facteurs d'enrichissement marins du soufre avec ceux du zinc et du plomb, on s'aperçoit qu'il sont différents de plusieurs ordres de grandeurs; ce n'est pas qu'il y ait peu de soufre de pollution, mais c'est qu'il y a beaucoup de soufre marin. Le soufre marin, sous forme de sulfates, et le soufre de pollution (de l'acide sulfurique), vont se confondre en

terme d'élément soufre, alors que leurs activités chimiques sont très différentes. Nous pouvons alors séparer ces deux formes du soufre en utilisant les résultats définis au paragraphe précédent par l'étude quantitative des traceurs de sources, en écrivant que le soufre de pollution est la différence entre le soufre total et le soufre marin:  $S_{\text{non marin}} = S_{\text{total}} - S_{\text{marin}}$ . Ce soufre non marin pouvant être assimilé à l'acide sulfurique de pollution en raison de la valeur très élevée de son facteur d'enrichissement crustal. Il est alors ici indispensable de calculer l'incertitude sur la part non marine du soufre afin de déterminer la confiance que nous pouvons accorder aux valeurs ainsi obtenues.

	P_85	P1_86	P2_86	P3_86	P4_86	P5_86	P6_86	P7_86	P1_87	P2_87	P3_87	P4_87	P5_87
	1985	1986							1987				
Date	22/10	22/03	07/04	08/04	08/04	09/04	09/04	18/04	22/10	22/10	29/10	29/10	29/10
Na	119	922	6	1	7	190	1261	85	6	2	4	15	39
Mg	17	148	3	2	2	32	190	15	2	1	2	3	6
Al	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Si	0.8	0.8	0.6	0.6	0.7	1.3	2.0	0.7	0.6	0.6	0.4	0.4	0.6
P	9.6	---	1.3	1.2	5.4	9.3	17.9	2.7	1.8	1.6	---	0.8	1.9
S	---	9E+3	3E+2	7E+1	2E+2	3E+3	2E+4	---	3E+2	1E+2	1E+2	4E+2	8E+2
Cl	---	2E+5	1E+3	3E+2	2E+3	4E+4	2E+5	---	1E+3	6E+2	7E+2	3E+3	7E+3
K	14	49	1	1	1	8	75	5	1	2	1	1	5
Ca	8	34	6	3	2	5	44	10	5	---	3	2	2
Mn	4	5	2	1	1	3	7	2	3	1	1	2	1
Fe	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Cu	25	101	3	3	3	26	45	17	3	1	2	2	5
Zn	341	1550	17	13	38	909	1372	517	92	9	23	18	65
Pb	1008	956	91	94	51	770	623	232	48	22	53	55	155

**Tableau 13a:** Facteurs d'enrichissement crustal (modèle moyen de croûte).

	P_85	P1_86	P2_86	P3_86	P4_86	P5_86	P6_86	P7_86	P1_87	P2_87	P3_87	P4_87	P5_87
Na	4%	4%	10%	182%	9%	4%	4%	4%	10%	34%	17%	7%	5%
Mg	8%	5%	37%	104%	76%	7%	5%	9%	54%	365%	105%	47%	16%
Al	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Si	-113%	-106%	-54%	-54%	-64%	81%	35%	-54%	-47%	-47%	-53%	-55%	-48%
P	8%	---	110%	166%	12%	9%	7%	23%	42%	57%	---	-192%	42%
S	---	5%	5%	6%	5%	5%	5%	---	5%	5%	5%	5%	5%
Cl	---	5%	5%	5%	5%	5%	5%	---	5%	5%	5%	5%	5%
K	8%	6%	257%	-80%	152%	11%	6%	16%	180%	70%	-475%	-276%	18%
Ca	11%	6%	14%	33%	77%	15%	6%	10%	15%	---	34%	55%	45%
Mn	13%	12%	59%	277%	-75%	17%	10%	32%	22%	153%	200%	43%	563%
Fe	206%	158%	126%	353%	-280%	152%	108%	354%	183%	-759%	-1023%	-582%	-805%
Cu	23%	21%	53%	47%	50%	22%	22%	24%	46%	198%	141%	114%	36%
Zn	10%	10%	12%	13%	11%	10%	10%	10%	10%	14%	12%	13%	11%
Pb	15%	15%	15%	15%	16%	15%	15%	15%	16%	17%	16%	16%	15%

**Tableau 13b:** Erreurs sur la part non crustale des éléments.

Les tableaux 12b et 13b donnent les valeurs de l'incertitude sur les parts non marine et non crustale de tous les éléments dosés. Les valeurs pour Al, Si, P, Mn, Fe, Cu, Zn et Pb non-marins ne font que refléter l'absence de ces éléments dans l'eau de mer, et donc un facteur d'enrichissement  $F_{X,\text{marin}}$  très grand et le facteur multiplicatif  $1/(F_{X,\text{marin}}-1)$  très petit. La situation est plus complexe pour Mg, S et Ca qui possèdent une source marine non négligeable pouvant masquer l'apport anthropique de soufre ou bien la contribution crustale de Mg et de Ca. Cette situation est très nette dans P186 où nous trouvons Al, Mn et Fe crustal et Zn et Pb de pollution, alors que le soufre de pollution et les composantes crustales du potassium et du magnésium logiquement présents sont masqués par l'apport marin. A l'opposé, P286 à forte dominante crustale fait apparaître une origine non marine certaine pour tous les éléments, sauf le chlore.

La lecture des tableaux 12a et 13a des facteurs d'enrichissement (validée par les tableaux 12b et 13b donnant l'incertitude relative sur les parts non y des éléments étudiés) nous permet de conclure sur des éléments ayant une source bien marquée comme le soufre, le fer ou le silicium, mais ne nous permet pas de conclure sur les éléments émis à la fois par les sources marine et crustale comme le magnésium, le calcium ou le potassium. D'autre part, la source marine n'a pour nous qu'un intérêt géochimique limité car elle ne fait que refléter au point de prélèvement le recyclage de la matière marine vers la mer, contrairement aux deux autres sources précédemment citées qui font intervenir au cours d'une précipitation un réel apport de matière nouvelle à la mer. La lecture du tableau 12b des incertitudes reflète la meilleure précision observée sur les facteurs d'enrichissement marin. C'est pourquoi il est plus commode de séparer la part non marine et d'y appliquer le calcul du facteur d'enrichissement crustal, que de faire l'inverse.

Si on appelle  $X'$  la part non marine de X:

$$F_{X \text{ non marin, crustal}} = F_{X', \text{crustal}} = \frac{X - X_{\text{marin}}}{X_{\text{crustal}}}$$

l'incertitude attachée à la part non marine et non crustale



pouvant se calculer en combinant les équations [BII 8] et [BII 11].

Les valeurs des facteurs d'enrichissement crustaux de la part non marine des éléments étudiés sont données dans le tableau 14a, avec l'incertitude associée (tableau 14b).

	P_85	P1_86	P2_86	P3_86	P4_86	P5_86	P6_86	P7_86	P1_87	P2_87	P3_87	P4_87	P5_87
	1985	1986							1987				
Date	22/10	22/03	07/04	08/04	08/04	09/04	09/04	18/04	22/10	22/10	29/10	29/10	29/10
pH		4.03	6.88	6.55	5.76	4.61	4.39		6.3	6.08	5.84	4.94	4.63
Na	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Mg	2	26	2	2	0.9	7	23	4	1.5	1.0	1.3	0.8	1.0
Al	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Si	0.8	0.8	0.6	0.6	0.7	1.3	2.0	0.7	0.6	0.6	0.4	0.4	0.6
P	10	---	1.3	1.2	5	9	18	3	2	2	---	0.8	2
S	---	4970	260	65	185	2440	13000	---	229	119	105	314	596
Cl	---	86000	673	270	869	19000	85000	---	868	448	340	1110	2470
K	11	25	1.0	0.5	1.1	3	43	2	1.1	2	0.8	0.5	4
Ca	6	19	6	3	2	2	23	9	5	---	3	2	2
Mn	4	5	2	1.1	0.6	3	7	2	3	1.2	1.2	2	1.1
Fe	1.2	1.2	1.3	1.1	0.9	1	1.4	1.1	1.2	1.0	1.0	1	1.0
Cu	24	101	3	3	3	26	45	17	3	1.4	2	2	5
Zn	340	1500	16	13	37	909	1370	517	92	8	23	18	65
Pb	1008	950	90	94	51	770	623	232	48	22	53	55	155

**Tableau 14a:** Facteur d'enrichissement crustal de la part non marine.

	P_85	P1_86	P2_86	P3_86	P4_86	P5_86	P6_86	P7_86	P1_87	P2_87	P3_87	P4_87	P5_87
Na													
Mg	873%	68%	65%	114%	-1054%	60%	127%	58%	143%	2434%	291%	-477%	-2713%
Al													
Si	-112%	-99%	-54%	-54%	-64%	82%	36%	-54%	-47%	-47%	-53%	-55%	-48%
P	8%	---	110%	166%	12%	9%	7%	23%	42%	57%	---	-191%	42%
S	---	20%	7%	8%	8%	10%	11%	---	7%	7%	9%	8%	9%
Cl	---	50%	34%	20%	31%	41%	203%	---	24%	18%	59%	85%	332%
K	15%	53%	1235%	-81%	376%	-246%	32%	98%	406%	75%	-287%	-119%	30%
Ca	21%	37%	14%	34%	96%	7404%	45%	13%	16%	---	35%	71%	112%
Mn	13%	12%	59%	277%	-75%	17%	10%	32%	22%	153%	200%	43%	563%
Fe	206%	158%	126%	353%	-280%	152%	108%	354%	183%	-759%	-1023%	-582%	-805%
Cu	23%	21%	53%	47%	50%	22%	22%	24%	46%	198%	141%	115%	36%
Zn	10%	10%	12%	13%	11%	10%	10%	10%	10%	14%	12%	13%	11%
Pb	15%	15%	15%	15%	16%	15%	15%	15%	16%	17%	16%	16%	15%

**Tableau 14b:** Erreurs sur la part non marine et non crustale.

Ici il apparaît clairement que les teneurs en fer sont exactement associées à celles de l'aluminium dans les proportions crustales. La silice se trouve par contre être en défaut, en bon accord avec les études de Rahn (Rahn, 1976b) sur l'emport d'aérosol à partir de sol. En revanche, nous pouvons toujours observer une contribution de pollution pour le zinc et le plomb. Si le

manganèse et le cuivre sont souvent aussi présents de manière sûre en tant que polluants, nous remarquons qu'ils peuvent être masqués par la composante crustale lors d'apports sahariens massifs (P386, P486, P287, P387, P487). Le cas du calcium et du magnésium est moins clair; on ne connaît pas de source anthropique massive pour ces deux éléments. Nous pouvons expliquer les fortes valeurs du facteur d'enrichissement crustal de la part non marine du calcium et du magnésium par la particularité des sols sahariens, source principale de la matière crustale dans les pluies corses. Il existe en effet de grandes étendues de craie pulvérulente dans les zones de déflation éolienne enrichissant fortement l'aérosol en calcium. De plus, les travaux de Rognon et al. (1988) et Gomes (1989) montrent, lors du soulèvement de poussières sahariennes, une mobilisation plus précoce de l'élément calcium comparativement au silicium, à l'aluminium ou au fer. Cet exemple nous semble bien démontrer la difficulté d'utilisation d'un modèle crustal général.

#### **4/ Trajectographie des masses d'air :**

Outre l'approche géochimique que nous venons de détailler, nous pouvons également recueillir des informations sur les sources de matière par une étude physique et météorologique des événements pluvieux. La trajectographie des masses d'air nous renseigne sur les zones géographiques survolées par une particule d'air avant son arrivée au dessus du site de prélèvement. Ainsi, il est possible d'appréhender les régions-source susceptibles d'avoir contribué au contenu en aérosol de la masse d'air.

La trajectoire d'une masse d'air arrivant à une date  $t$  au dessus du site choisi est reconstituée en faisant l'hypothèse que son déplacement instantané est égal à la vitesse de son centre, représentée par le vecteur vent. Celui-ci est calculé de cinq minutes en cinq minutes par interpolation spatiale et temporelle (Imbard, 1983), à partir des champs tridimensionnels de vent analysés et archivés au Centre Européen pour les Prévisions Météorologiques à moyen terme de Reading (G.B.), (Lorenc et al., 1977). Ces données sont disponibles toutes les 6 heures à neuf niveaux barométriques différents, compris entre 1000 et 50 hPa, et

pour une grille maillée par pas de  $1,875^\circ$  en latitude comme en longitude. Le modèle permet d'établir sur 5 jours des trajectoires tridimensionnelles commençant ou finissant à n'importe quel endroit de la terre. Sur ces trajectoires sont reportées également les précipitations prévues supérieures à 0,1 mm/h.

La composante verticale du vent, de l'ordre de quelques centimètres par seconde en général, prend beaucoup d'importance dans le calcul d'une trajectoire, en particulier lors de transports subsidents en régime anticyclonique ou de transports dans la couche limite en système dépressionnaire (Martin et al., 1987).

Les modèles de calcul de trajectoires trouvent leurs limites dans les situations fortement convectives à cause des variations brutales des champs de vent qui deviennent difficilement interpolables (Artz, 1985). Pour les systèmes frontaux, le recours à un modèle tridimensionnel permet de réduire les incertitudes sur le calcul des trajectoires, comparativement à un modèle isobarique.

On comprend aisément que cette seule approche météorologique ne peut résoudre l'ensemble des processus liés au transfert de matière entre les sources et les récepteurs, mais peut seulement apporter une confirmation de l'origine supposée d'un aérosol. En effet, les phénomènes majeurs susceptibles d'affecter le contenu d'une masse d'air sont:

- l'abattement de cette matière, soit par dépôt sec, soit, surtout, par dépôt humide,
- le mélange entre deux masses d'air différentes par diffusion ou turbulence,
- et l'injection de matière par une source se trouvant dans cette masse d'air.

Le premier processus fait diminuer la quantité de matière présente, le dernier l'augmente alors que le mélange peut agir dans l'un ou l'autre sens. L'émission d'une source intense induit donc toujours un enrichissement des masses d'air adjacentes. Lors de la mise en oeuvre pratique de ce modèle pour notre étude, il a été nécessaire de tenir compte de la spécificité des

précipitations. Souvent celles-ci se produisent lors du passage de fronts, ce qui implique la contribution de deux masses d'air différentes à la précipitation. Pour prendre en compte aussi bien que possible ce mélange, nous avons choisi de travailler, pour chaque pluie, sur un jeu de trajectoires finissantes au dessus de Capo Cavallo à 4 niveaux: 925, 850, 700 et 500 hPa, correspondant à des altitudes respectives d'environ 750, 1500, 3000 et 5500 m. Les calculs ont été faits toutes les 6 heures, sur une période encadrant chaque événement collecté.

Toutes les trajectoires utilisées sont reportées dans l'annexe II.

### **5/ Conclusion sur les sources de matière :**

Comme l'a montré Bergametti (1987) pour les aérosols, les pluies collectées en Corse sont très affectées par la proximité et l'activité de la source saharienne, qui masque souvent des polluants notoires comme le phosphore, le manganèse, et même parfois le cuivre. L'étude des source prend alors tout son intérêt dans la déconvolution des apports élémentaires et permet, pour les éléments à source mixte, de séparer quantitativement leur concentration en deux (ou trois) composantes d'origines différentes, donc de formes chimiques différentes (par exemple pour le soufre entre du sulfate de sodium marin et de l'acide sulfurique anthropogénique).

L'étude trajectographique des masses d'air associées à une précipitation apporte un argument supplémentaire à l'identification chimique de la source obtenue par le calcul des facteurs d'enrichissement, en indiquant les possibilités qu'a une masse d'air de recevoir les émissions d'une source de matière.

### III) LIAISON ENTRE LES PLUIES ET LES AEROSOLS:

#### 1/ Etude des rapports élémentaires moyens.

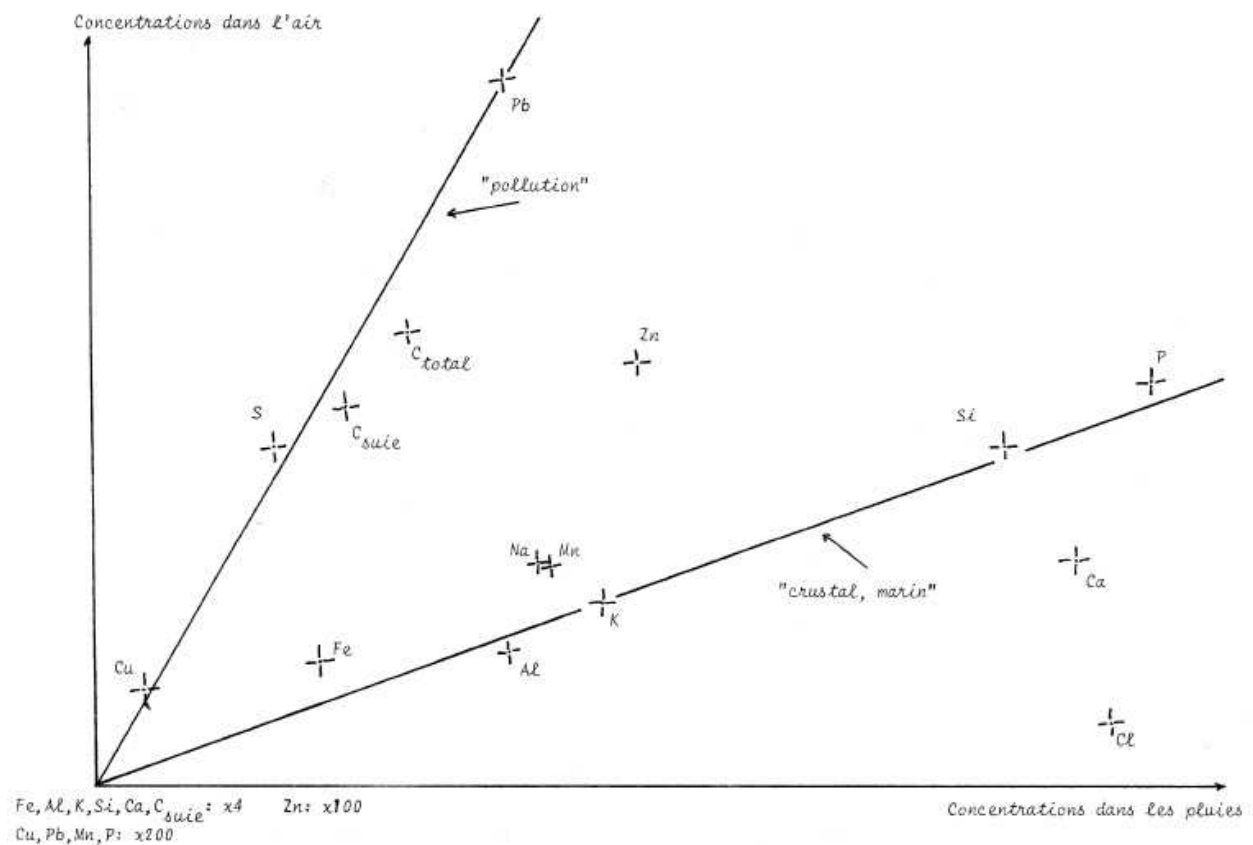
Comme nous l'avons souligné précédemment, le rapport de la concentration d'un élément dans l'air à sa concentration dans l'eau de pluie (généralement appelé "scavenging ratio"), est très influencé à la fois par la nature de la précipitation et par la représentativité de la masse d'air échantillonnée par rapport à la masse d'air précipitante. L'influence du premier de ces paramètres n'est pas gênante, dans la mesure où le "scavenging ratio" a été conçu pour rendre compte des changements dans l'efficacité de l'abattement en fonction des caractéristiques des précipitations. Par contre, le second conduit à des valeurs dépourvues de tout sens physique dès lors que la masse d'air que l'on met en relation avec la pluie par ce calcul (et qui correspond à l'aérosol échantillonné) n'a pas de lien direct avec la masse d'air où prend naissance la précipitation. Cette dernière situation se présente souvent lors d'épisodes à caractère frontal, où l'aérosol échantillonné n'est pas homogène dans le volume concerné par l'événement pluvieux (Barrie, 1985). Il est alors plus difficile, sinon impossible, d'appréhender la relation liant quantitativement la composition chimique de la pluie à celle de l'aérosol précurseur.

Nous avons alors pensé à effectuer une approche moyenne de ce problème, en considérant les concentrations médianes dans l'aérosol (sur une année) et dans les pluies collectées. Le choix de la médiane s'est imposé pour des raisons de représentativité, car on ne dispose que d'un nombre trop faible de valeurs par rapport aux exigences statistiques. Il est en effet clair que pour une distribution de valeurs "en paquet" c'est la valeur médiane qui représente le mieux le comportement moyen de ces valeurs, sans que l'on ait besoin de faire d'hypothèses sur la forme du "paquet", tout en étant la moins sensible aux valeurs extrêmes.

Ainsi, pour chaque élément, ses valeurs médianes dans la pluie et l'aérosol peuvent donner une valeur moyenne et donc, en première

approximation, rendre homogène dans l'espace un réservoir moyen d'aérosol susceptible d'alimenter une pluie moyenne.

Nous avons donc extrait, pour chaque élément analysé, la valeur médiane de sa concentration dans les 13 pluies collectées dans ce travail et nous l'avons comparée à la médiane des 400 valeurs d'aérosol prélevées chaque jour à Capo Cavallo (Bergametti, 1987); nous y avons ajouté la valeur du carbone mesuré au cours de deux campagnes d'un mois sur le site (Brémond, 1989), (figure 10).

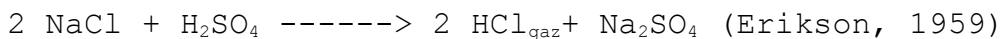


**Figure 10:** Médiane des concentrations atmosphériques en fonction de la médiane des concentrations dans les pluies.

La figure 10 dégage deux groupes d'éléments alignés, chacun selon une droite passant par l'origine, dont la pente n'est autre que le rapport moyen entre la concentration dans la pluie et la concentration moyenne dans l'air, c'est à dire l'inverse d'un "Scavenging ratio" moyen. Le groupe présentant la pente la plus forte est constitué du cuivre, du plomb, du soufre, et du carbone, éléments de pollution; alors que le second groupe est constitué des éléments d'origine crustale et marine: le fer, l'aluminium, le

sodium, le potassium et la silice. On observe que le manganèse et le phosphore, que nous n'avons pas séparé en leurs deux composantes (crustales et anthropiques), appartiennent aussi à ce second groupe, car ils sont très influencés par les apports sahariens.

La position du chlore, très déplacé vers l'axe "pluie", traduit l'appauvrissement du chlore dans l'aérosol solide probablement par la réaction d'Erickson:



L'acide chlorhydrique ainsi formé est sans doute réincorporé dans la pluie, le rapport chlore sur sodium étant supérieur au rapport marin dans les pluies et très inférieur dans les aérosols.

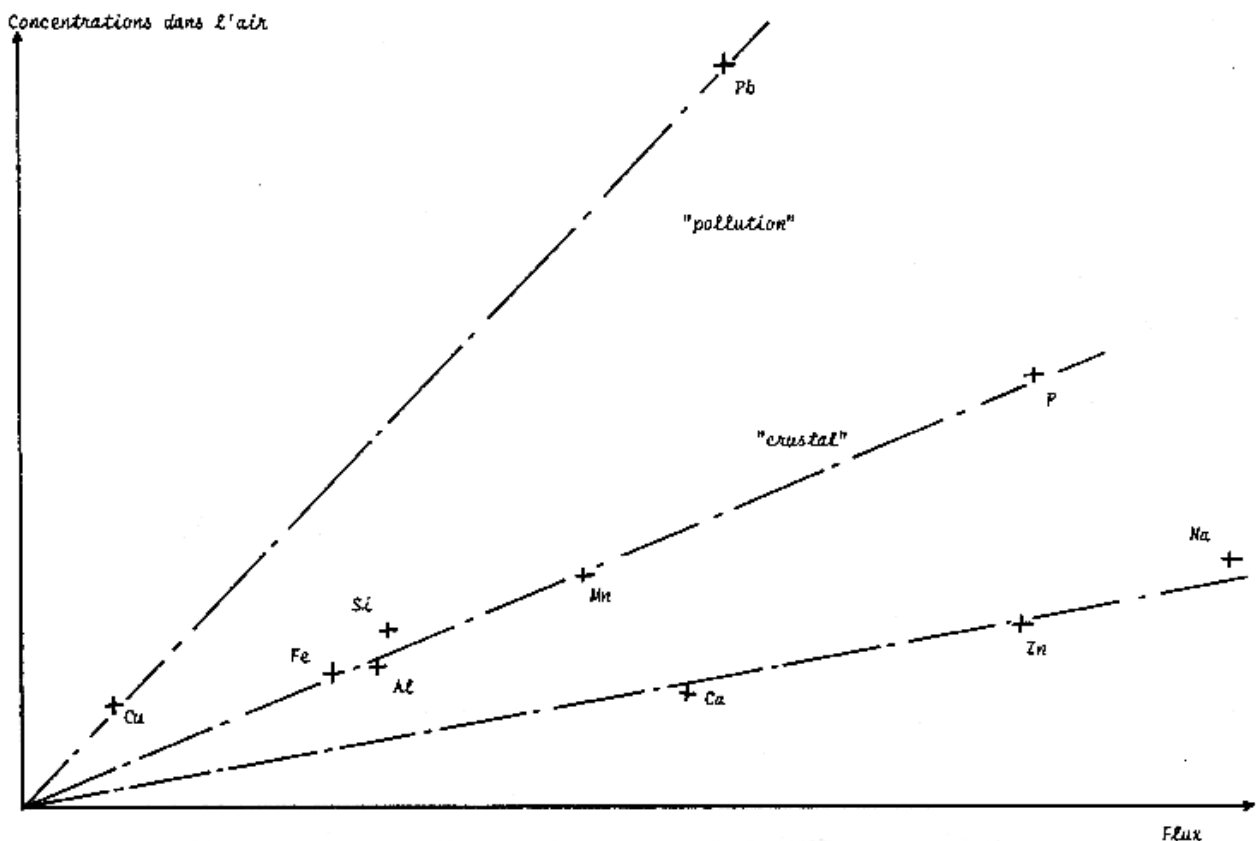
La position du zinc, entre la droite "pollution" et la droite "marin-crustal", semble indiquer une origine mixte de cet élément dans nos pluies, ou un comportement particulier de cet élément.

Les pentes respectives de ces deux axes sont de 10 µg/l pour 17,6 ng.m<sup>-3</sup> d'aérosol de pollution et de 25 µg/l pour 9,2 ng.m<sup>-3</sup> d'aérosol crustal; ce qui donne des "scavenging ratio" moyens respectivement de 680 pour les polluants (C, C<sub>suie</sub>, S, Cu, Pb) et de 3260 pour les éléments marins ou crustaux (Na, Al, Si, K, Fe) ainsi que pour le phosphore et le manganèse. Ces valeurs de "scavenging ratio" sont en bon accord avec les résultats de la littérature (Slinn, 1983).

Bien que les valeurs absolues de ces "Scavenging ratio" soient à prendre avec toutes les précautions qui s'imposent lorsque l'on discute sur des valeurs moyennes, il n'en demeure pas moins que l'existence de cette répartition indique qu'entre les éléments d'un même groupe il n'existe pas de différence notable d'abattement; tous les polluants semblent être abattus de la même façon et tous les éléments crustaux et marins ne présentent pas non plus d'abattement différencié.

Pour vérifier la représentativité des pluies échantillonnées par rapport à l'aérosol moyen mesuré, nous avons tracé le même type de figure pour les résultats de flux moyens mesurés sur une année (E. Remoudaki, communication personnelle) par un collecteur de flux total décrit par Bergametti (1987). On peut vérifier sur la figure

11 l'existence d'une répartition semblable des éléments, avec une distinction supplémentaire entre marins et crustaux. Le flux plus important de sodium est probablement dû à une plus grande influence des embruns marins sur le système de prélèvement du flux total. En supposant pour les autres éléments un flux majoritairement causé par les retombées humides, nous pouvons comparer les rapports des pentes "pollution" et "crustal" des deux graphiques; on trouve 4,5 pour les pluies et 2,5 pour les retombées totales. Ainsi, même si la représentativité des 13 pluies individuelles n'est pas parfaite, la tendance observée est en bon accord avec les résultats plus systématiques fournis par la mesure continue du flux.

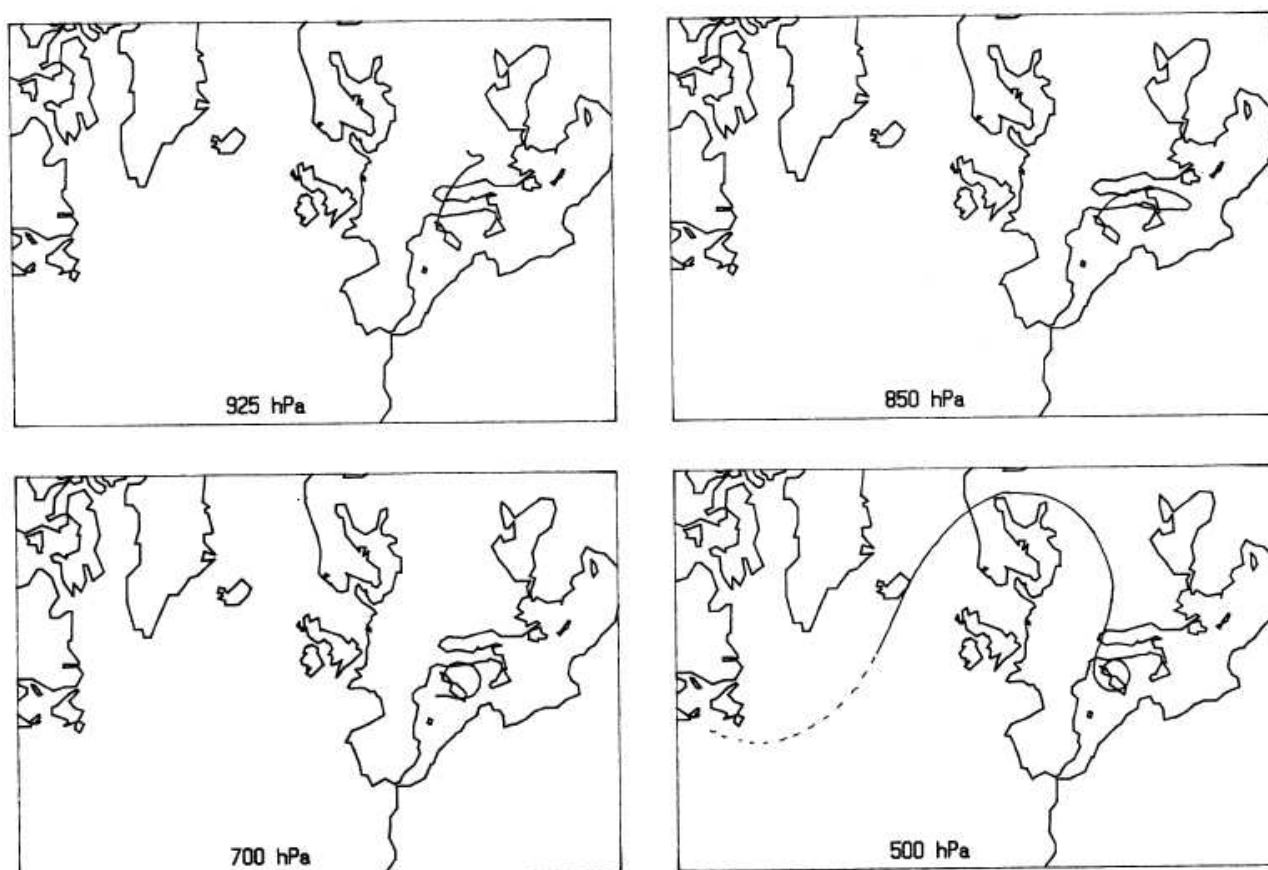


**Figure 11:** Médiane des concentrations atmosphériques en fonction de la médiane des flux de retombées totales.

Nous devons maintenant nous interroger sur les causes de l'existence de ces deux groupes séparés. Nous venons de voir que la différence entre les deux groupes persistait lors d'un échantillonnage du flux sur une période identique à celle de l'aérosol. Pour savoir si cette différence est due à un abattement



différencié de ces deux classes ou à un problème de représentativité de l'aérosol par rapport à la pluie, nous avons analysé plus en détail le seul événement pluvieux susceptible de nous permettre de calculer des "Scavenging ratio": P 85. Les autres pluies sont très marquées par leur caractère frontal qui les exclut d'emblée pour un tel usage.



**Figure 12:** Trajectographie des masses d'air associées à la pluie P 85.

L'étude trajectographique (figure 12) ainsi que les conditions météorologiques locales (orage) nous montrent qu'il s'agissait d'une pluie convective. De plus, la concentration en aérosol dans l'air n'a que peu varié avant et après la pluie. Ainsi, d'une part nous avons une bonne probabilité d'échantillonner au sol l'aérosol qui a effectivement participé à la précipitation, et, d'autre part, les conditions d'homogénéité spatiale décrites précédemment semblent satisfaites pour un calcul significatif.

Le "scavenging ratio" mesuré pour cette pluie en utilisant l'aérosol collecté en parallèle nous donne pour tous les éléments,

sauf le sodium, une valeur de "Scavenging ratio" proche de celle calculée pour le groupe des polluants (tableau 15). L'enrichissement en éléments marins s'explique facilement si l'on considère qu'ils peuvent arriver jusqu'au collecteur de pluie sous forme d'embruns soulevés par le fort vent accompagnant ponctuellement l'orage.

---

Elément	"Scavenging ratio"
Na	2200
Al	370
Si	480
P	510
K <sub>non marin</sub>	553
Ca <sub>non marin</sub>	1020
Mn	470
Fe	300
Cu	500
Zn	440
Pb	320

---

**Tableau 15:** Valeurs des "Scavenging Ratio" calculées pour la pluie  
P 85.

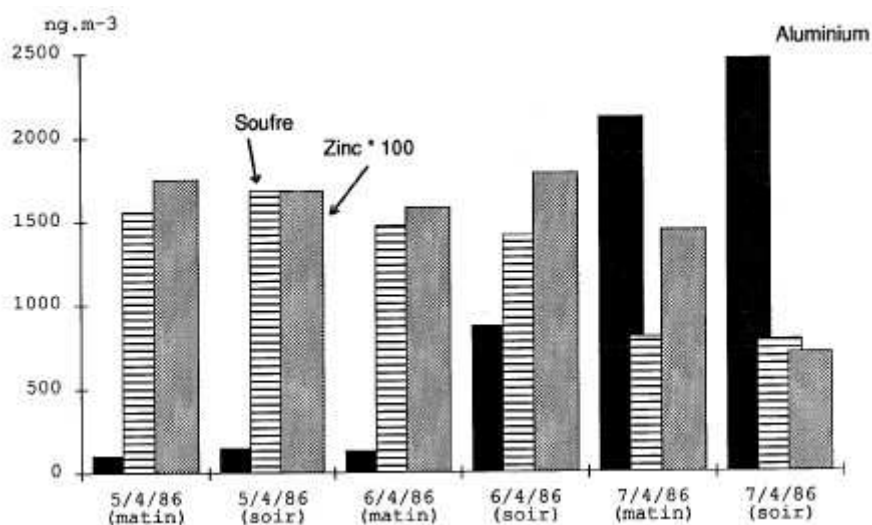
---

Il semblerait donc que la différenciation en groupes distincts du comportement des éléments vis à vis du "scavenging ratio" soit plutôt due à une mauvaise représentativité de l'aérosol mesuré au sol par rapport aux masses d'air pluvieuses, la valeur de l'abattement étant constante pour tous les éléments analysés sur cette pluie. Nous ne pouvons manquer cependant d'insister sur le fait que cette conclusion doit être envisagée avec une grande prudence, étant donnée l'unicité de la preuve.

## **2/ Etude temporelle des variations de l'aérosol: mise en évidence des fronts et liaisons avec les précipitations.**

A l'aide du suivi de l'aérosol par pas de temps de 12h, nous pouvons suivre entre le 6 avril 1986 et le 7 avril 1986 l'arrivée d'un front composé du côté nord de masses d'air polluées et du

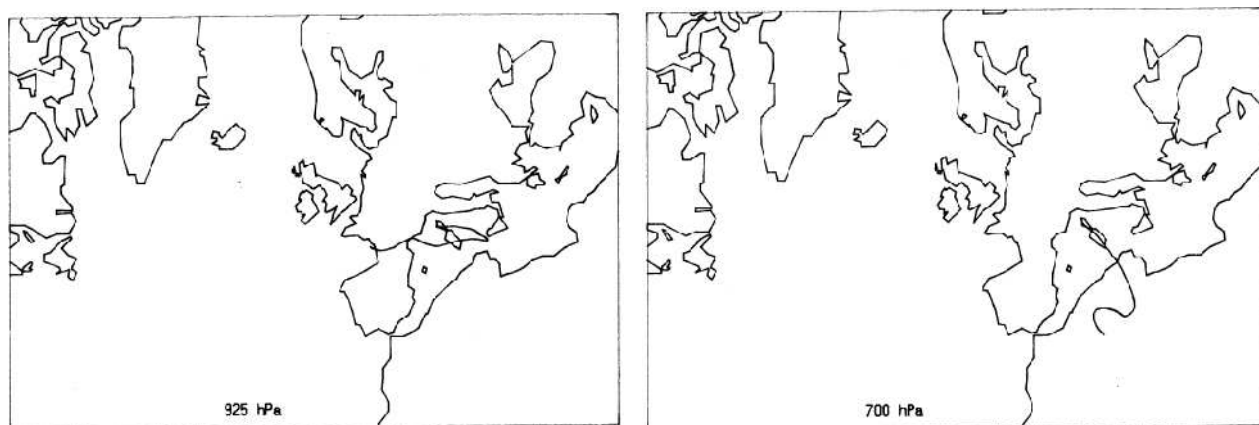
côté sud de masses d'air sahariennes, chargées d'aluminium (figure 13). La concentration en aluminium élémentaire passe de 127 ng.m<sup>-3</sup> le 6 avril au matin à 864 ng.m<sup>-3</sup> le 6 avril au soir, puis 2112 ng.m<sup>-3</sup> le 7 avril au matin et 2458 ng.m<sup>-3</sup> le soir alors qu'il est tombé une pluie très chargée en éléments crustaux et en polluants le 7 avril de 5h30 à 9h30 du matin. Dans le même temps, nous assistons à une baisse simultanée des traceurs de pollution comme le soufre et le zinc.



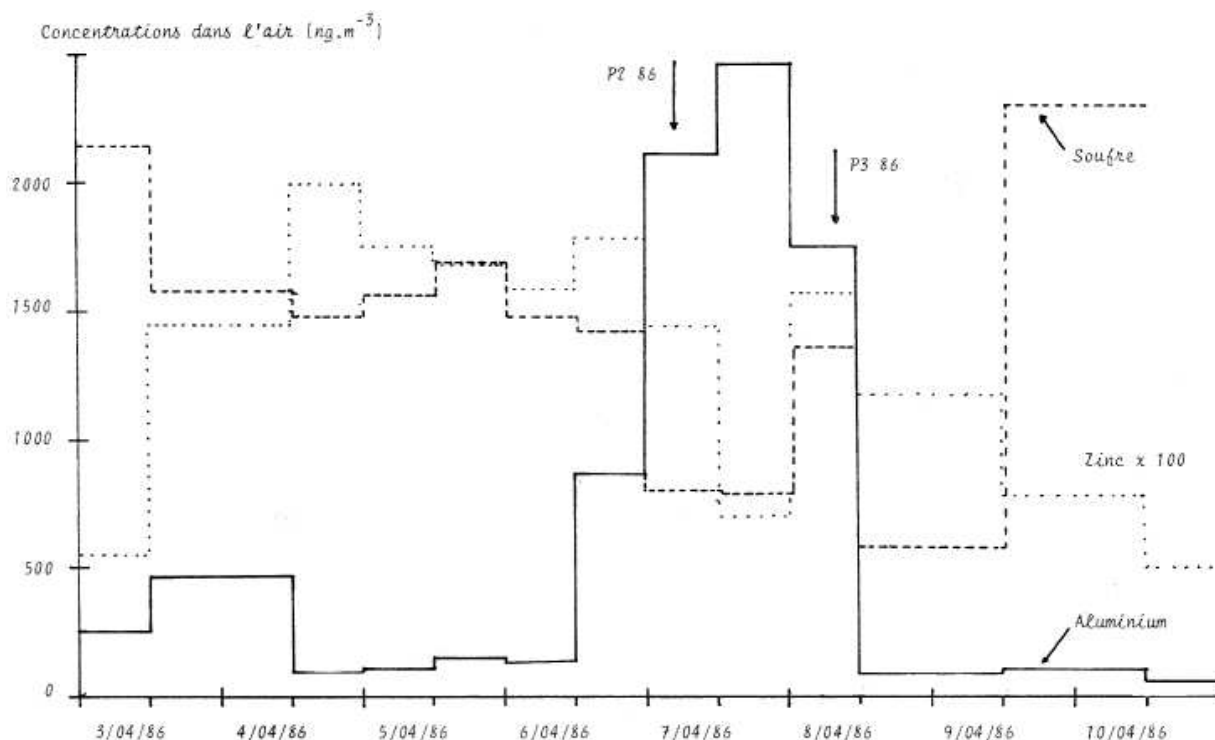
**Figure 13:** Concentrations atmosphériques de l'aluminium, du soufre et du zinc dans l'air, par pas de 12h, lors de l'arrivée d'un front saharien le 6 avril 1986.

L'étude trajectographique des masses d'air associées à cet évènement indique un très net cisaillement entre 925 et 700 hPa, où les masses d'air au sol (925 hPa) proviennent de l'Europe alors que les masses d'air en altitude (700 hPa) proviennent des régions désertiques du nord de l'Afrique (figure 14). Il est probable que le phénomène observé entre le 6 et le 7 avril traduit le mélange des masses d'air sahariennes de haute altitude et européennes de basse altitude, la proportion de masse d'air saharienne augmentant, en même temps que la concentration d'aluminium, au fur et à mesure de l'approche du front. Il est à noter que la pluie qui survient le 7 avril au matin (P286) ne perturbe pas l'enrichissement au sol de l'aluminium et donc dévoile l'existence d'un réservoir d'aérosol solide à l'extérieur de la masse d'air précipitante. Cela confirme notre discussion précédente sur les

phénomènes d'abattement, et permet d'expliquer la teneur élevée en tous les éléments aussi bien crustaux que de pollution de cette pluie située en plein dans la zone de mélange frontale.



**Figure 14:** Trajectographie associée à la pluie P286.



**Figure 15:** Evolution des concentrations atmosphériques en aérosols (Al, S, Zn) pendant le passage du front saharien du 6 avril 1986.

Les jours suivants, la concentration en aluminium diminue de nouveau brutalement jusqu'à des niveaux de l'ordre de  $100 \text{ ng.m}^{-3}$ , alors que surviennent les pluies P386 à P686, de moins en moins chargées en tous les éléments (figure 15). On peut donc penser que les masses d'air arrivant à Cavallo à partir du 8 avril sont lessivées dans la masse par les précipitations convectives qui

prennent naissance derrière la zone de front.

Dans ces conditions, on comprend facilement qu'il existe un gradient de concentration en aérosol non nul, et que l'on ne peut pas, comme nous l'avons vu précédemment (Chapitre **BI**, §3), calculer des coefficients d'abattement.

### **3/ Conclusion sur l'abattement :**

Nous avons principalement mis en évidence le très fort couplage existant entre l'aérosol et la précipitation. Ce couplage n'est cependant pas simple, en raison de l'hétérogénéité spatiale de l'atmosphère en aérosol, telle que nous avons pu la montrer lors du passage du front du 6 avril 1986. Ainsi, nous ne pouvons pas mettre directement en relation un prélèvement de pluie (qui a pris naissance en altitude) avec l'aérosol prélevé au sol, sauf dans quelques cas particuliers comme P85.

Sans prétendre vouloir résoudre le problème de l'abattement, nous pensons que sa description nécessite la mesure du gradient de concentration de l'aérosol, aussi bien dans sa composante verticale qu' horizontale. Pour le cas qui nous intéresse, il semblerait cependant que l'abattement soit identique pour toutes les espèces analysées et donc qu'il n'introduise pas de perturbation au niveau de la chimie des précipitations en Corse.



#### IV) BALANCES IONIQUES:

##### 1/ Généralités:

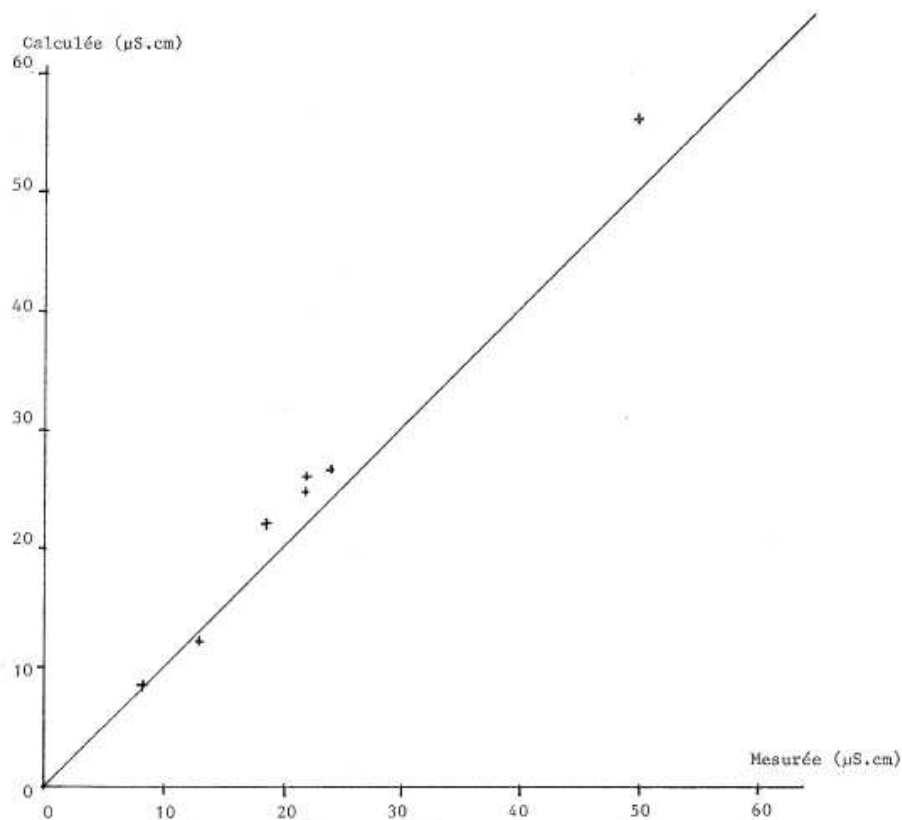
Parmi les 13 pluies collectées, nous avons pu calculer une balance ionique complète sur 10 pluies. Nous avons considéré pour ces calculs les cations:  $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  et  $Ca^{2+}$ ; et les anions:  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $HCO_3^-$ . L'équilibre des charges dans une solution impose alors, dans la limite des erreurs expérimentales, l'équilibre entre les anions et les cations dans chacune des pluies collectées. Ainsi, un éventuel déséquilibre dans la balance ionique peut résulter, soit de la présence en quantité notable d'un ou plusieurs ions non identifiés, soit d'une erreur systématique dans l'analyse de certains ions. Nous avons aussi calculé pour chaque pluie sa conductivité sur la base de l'analyse ionique (tableau 16). Sa comparaison avec la conductivité mesurée (lorsqu'elle a pu l'être) permet d'exclure la contribution majeure d'un ion non cité (figure 16).

	P_85	P1_86	P2_86	P3_86	P4_86	P5_86	P6_86	P7_86	P1_87	P2_87	P3_87	P4_87	P5_87
pH	---	4.03	6.88	6.55	5.76	4.61	4.39	---	6.3	6.08	5.84	4.94	4.63
[H+]		93	0.13	0.28	1.74	24.6	41		0.5	0.83	1.45	11	23
[NH4+]	46	40	38	4.4	18.3	11.1	18	51	34	---	25	26	32
[Na+]	58	1620	156	17	45	93	301	1030	112	88	70	108	91
[Ca++]	5.6	93	224	50	14	4	13	200	149		77	24.7	7.9
[Mg++]	13	420	49	5.9	13	25	73	292	34	37	36	28	22
[K+]	3.2	42	6.4	0.5	2	1.8	6.4	28	11	36	7.4	2.9	5.2
[Cl-]		2260	220	20	67	135	366		183	170	79	133	107
[NO3-]		97	33.1	3.5	6.8	9.4	13		55	63	23	24	15
[SO42-]		310	145	18	26	32.4	88		94	109	40	55	35
[HCO3-]		0	152	37	9	0	0		50		25	0	0
Somme cations:	125	2310	474	78	94	160	453	1600	340		216	202	181
Somme anions:		2670	550	78	109	177	468		381	342	166	212	157
Lambda (µS.cm):		313	56	8.2	12	26	64		41		22	27	26
Lambda mesuré:			50	8.3	13	22	120				18	25	23
Cl- non marin:		373	69	17	22	27	15		75	120	17	15	3
SO4-- non marin:		115	129	18	21	21	52		82	103	33	42	24
Ca++ non marin	3.1	22	218	50	12	0	0.29	156	145	-1.9	74	20	4
Mg++ non marin	0.2	53	19	5.3	4.2	4	5	61	13	27	24	5	1.3
K+ non marin:	2	6.5	3.6	0.5	1.2	-0.2	-0.15	5.4	9	35	6.2	0.7	3.3
Alcalinité marine:		7.6	0.6	0.01	0.18	0.43	1.4		0.43	0.2	0.25	0.47	0.42

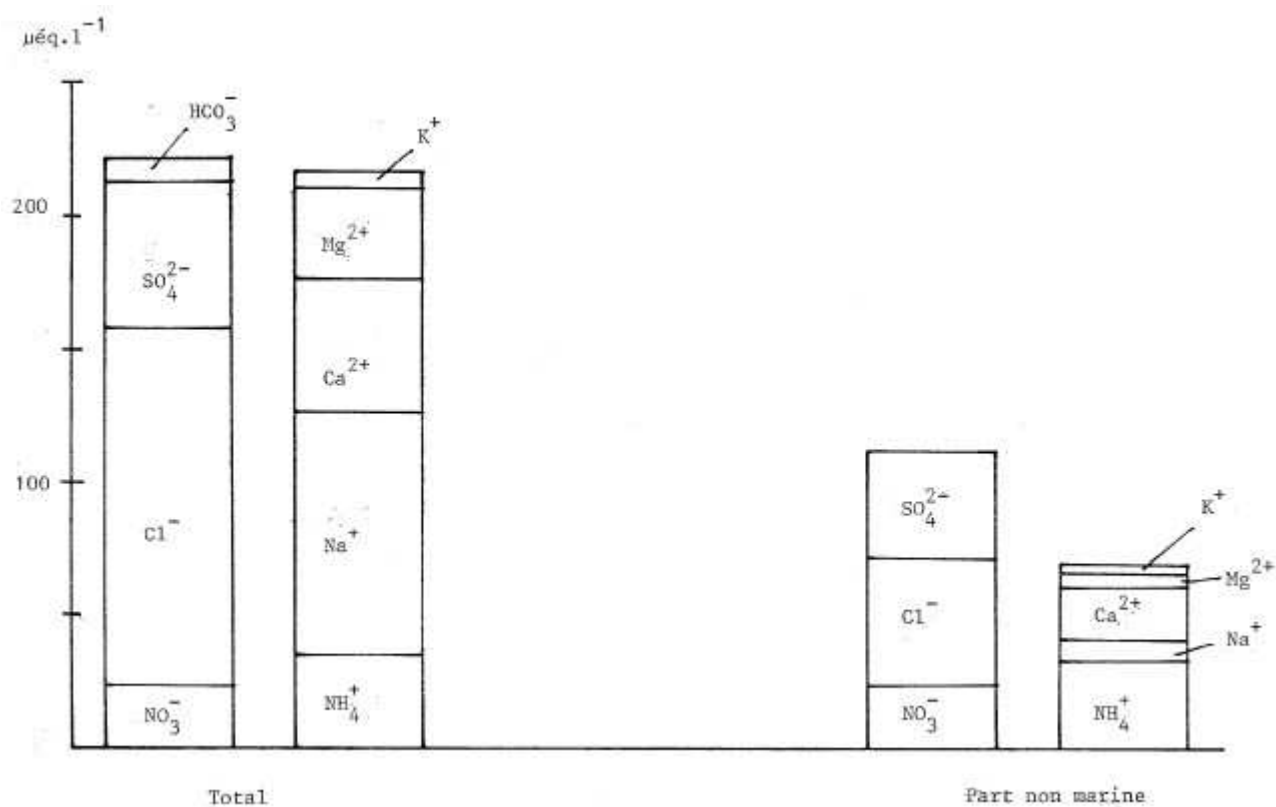
**Tableau 16:** Balances ioniques des pluies (en µeq.l<sup>-1</sup>).

Comme nous ne disposons que d'un nombre assez réduit (statistiquement) d'échantillons sur une gamme de concentrations

très dispersée, nous avons calculé pour chaque ion sa médiane dans toutes les pluies échantillonnées en Corse pour obtenir une image globale moyenne d'une pluie méditerranéenne (figure 17). Nous pouvons constater que cette balance moyenne est équilibrée à 2% près dans la gamme d'incertitude analytique (tableau 17). Cela tend à montrer que, globalement, il n'y a pas d'autres ions présents en quantité notable que ceux que nous avons mesurés.



**Figure 16:** Conductivité calculée à l'aide des balances ioniques en fonction de la conductivité mesurée des pluies collectés.

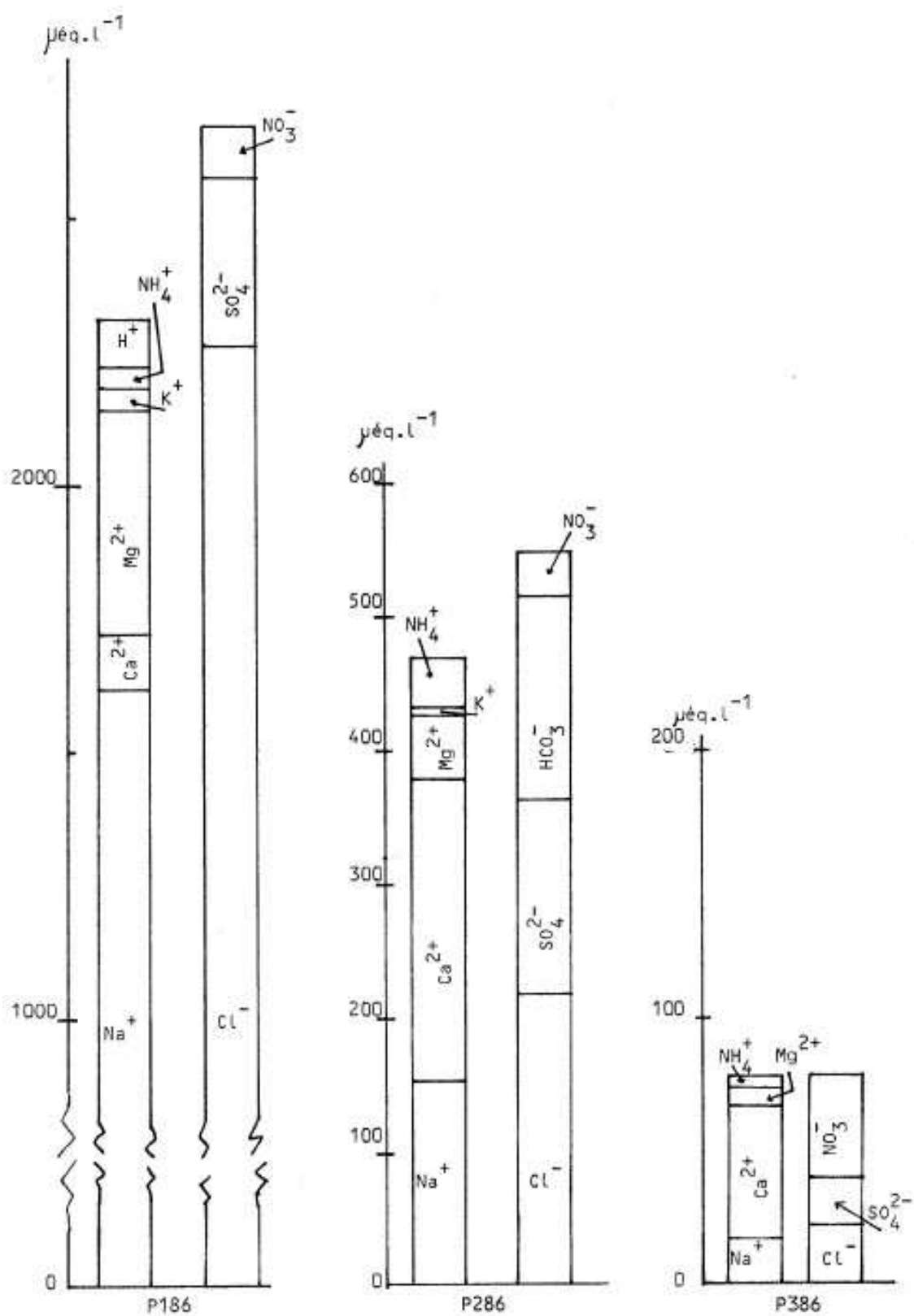


**Figure 17:** Balance ionique médiane.

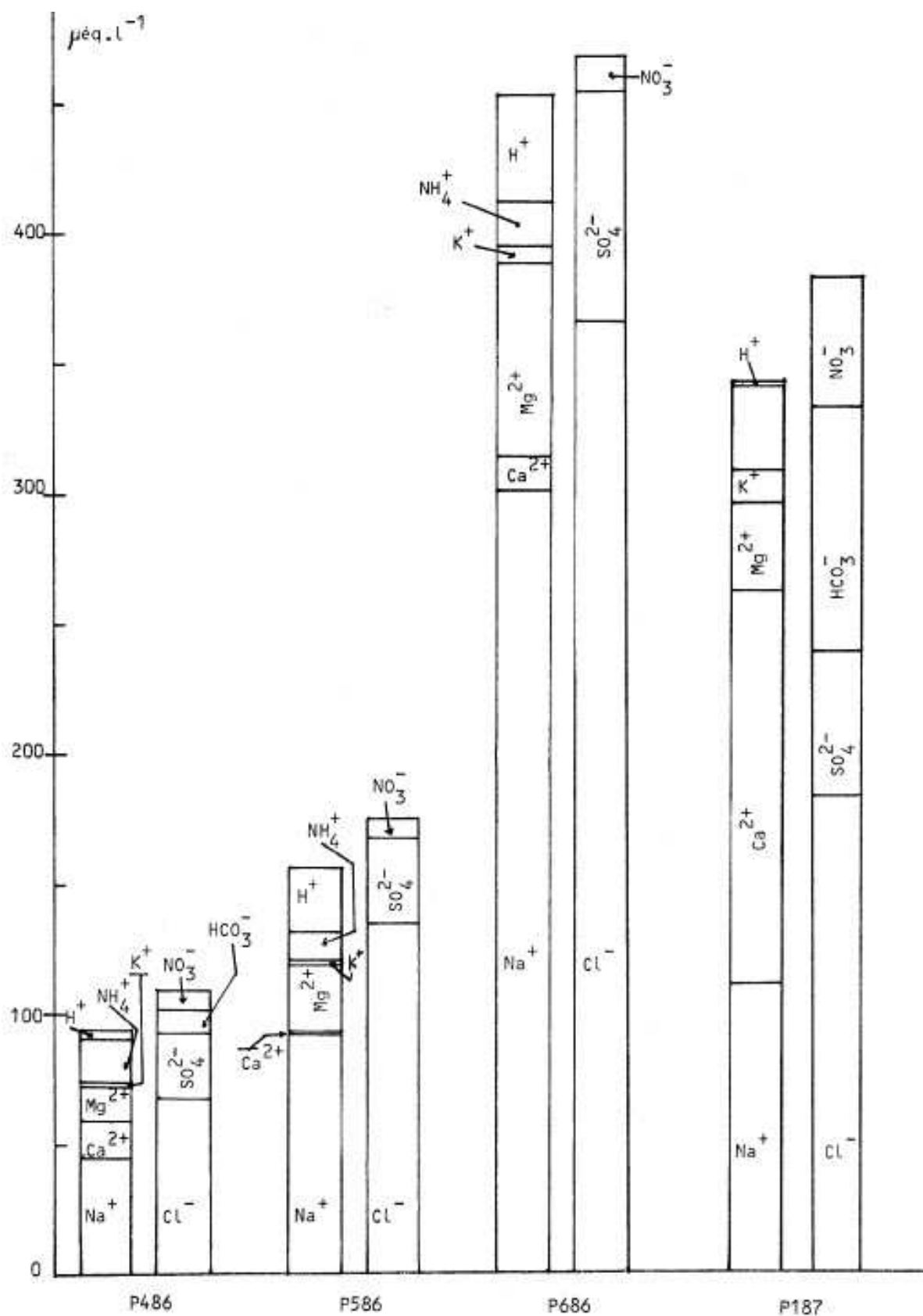
	Médiane ( $\mu\text{eq.l}^{-1}$ )	Part non marine ( $\mu\text{eq.l}^{-1}$ )
nitrate	23	23
chlorure	135	27
sulfate	55	42
bicarbonate	9	
hydronium	1,74	
ammonium	32	32
sodium	93	8
calcium	50	20
magnésium	34	5
potassium	6,4	3,3
somme anionique	222	92
somme cationique	217	73

**Tableau 17:** balances ioniques médianes.

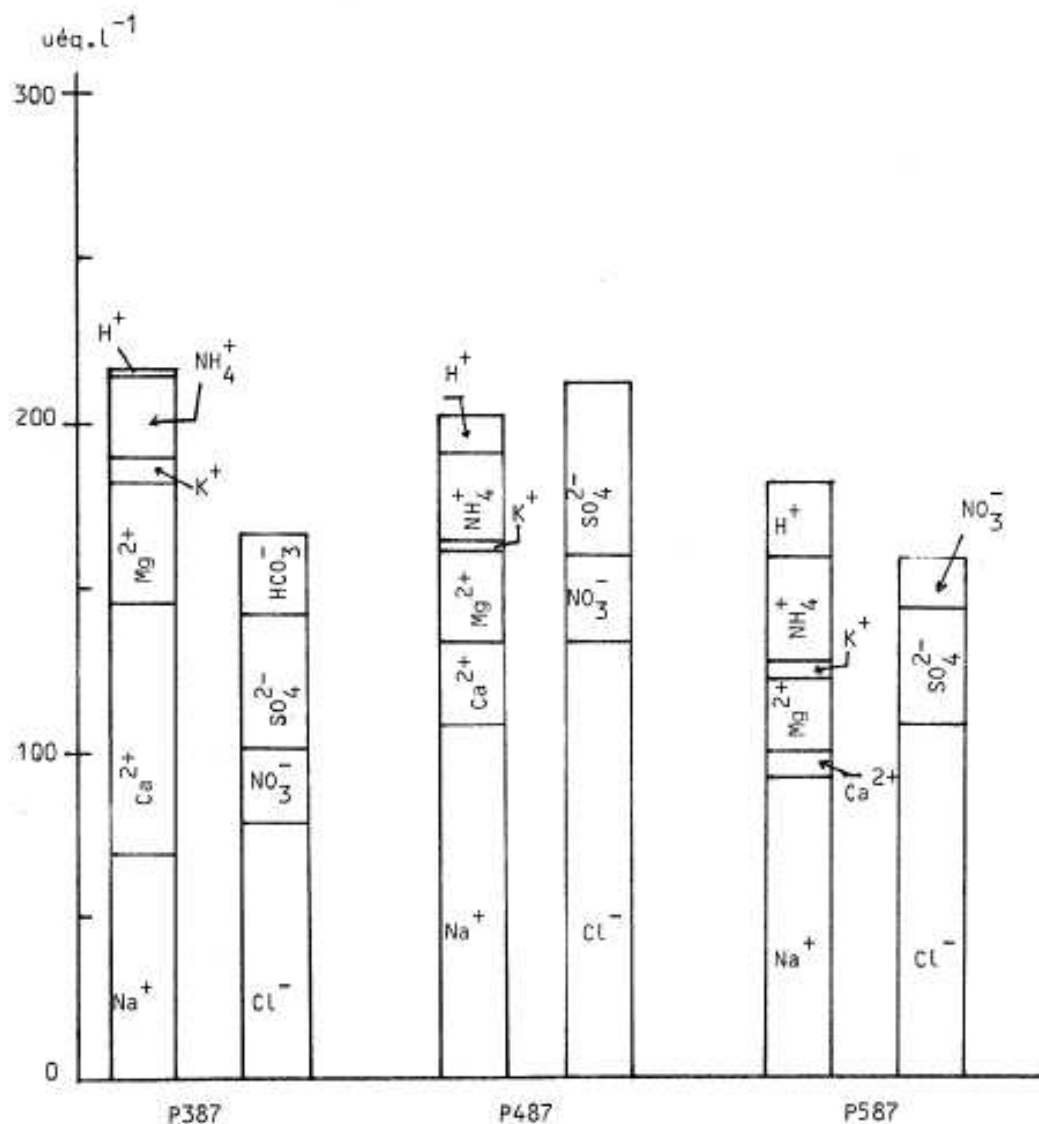




**Figure 18:** Balances ioniques des pluies collectées.



**Figure 18 (suite):** Balances ioniques des pluies collectées.



**Figure 18 (suite):** Balances ioniques des pluies collectées.

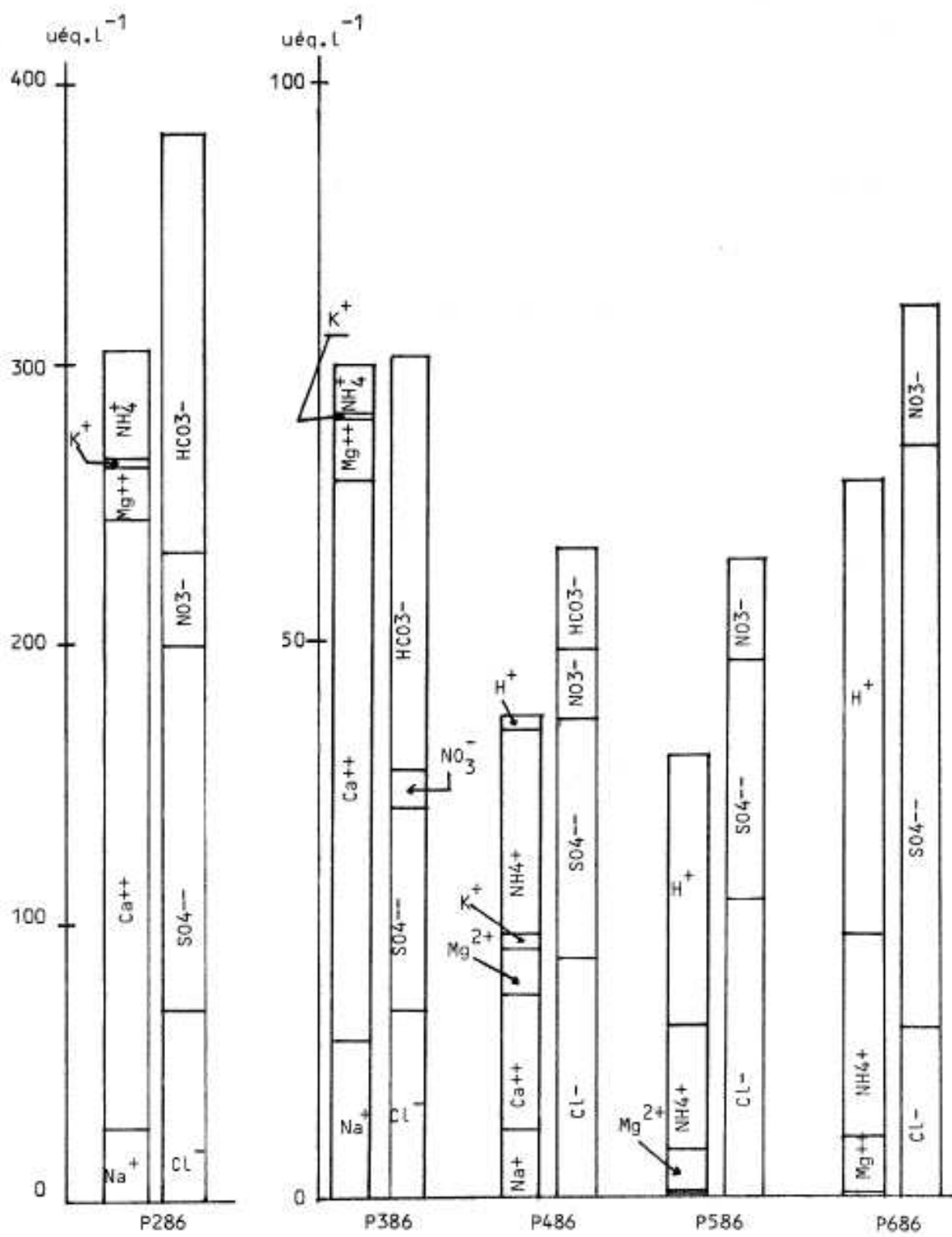
## 2/ Origine des ions en solution:

La figure 18 reprend les résultats du tableau 16 des concentrations ioniques des pluies. Nous constatons tout d'abord la forte prédominance des ions sodium  $\text{Na}^+$  et chlorure  $\text{Cl}^-$  qui traduisent dans pratiquement toutes les pluies une forte influence marine. Nous avons donc calculé, pour tous les ions qui participent à la balance ionique, la valeur du facteur d'enrichissement marin par rapport au sodium qui est soluble à 100% dans les pluies collectées. Tous ces facteurs sont, pour toutes les pluies, supérieurs à l'unité. Si nous considérons que toutes les espèces provenant des sels de mer sont solubles, il est possible de

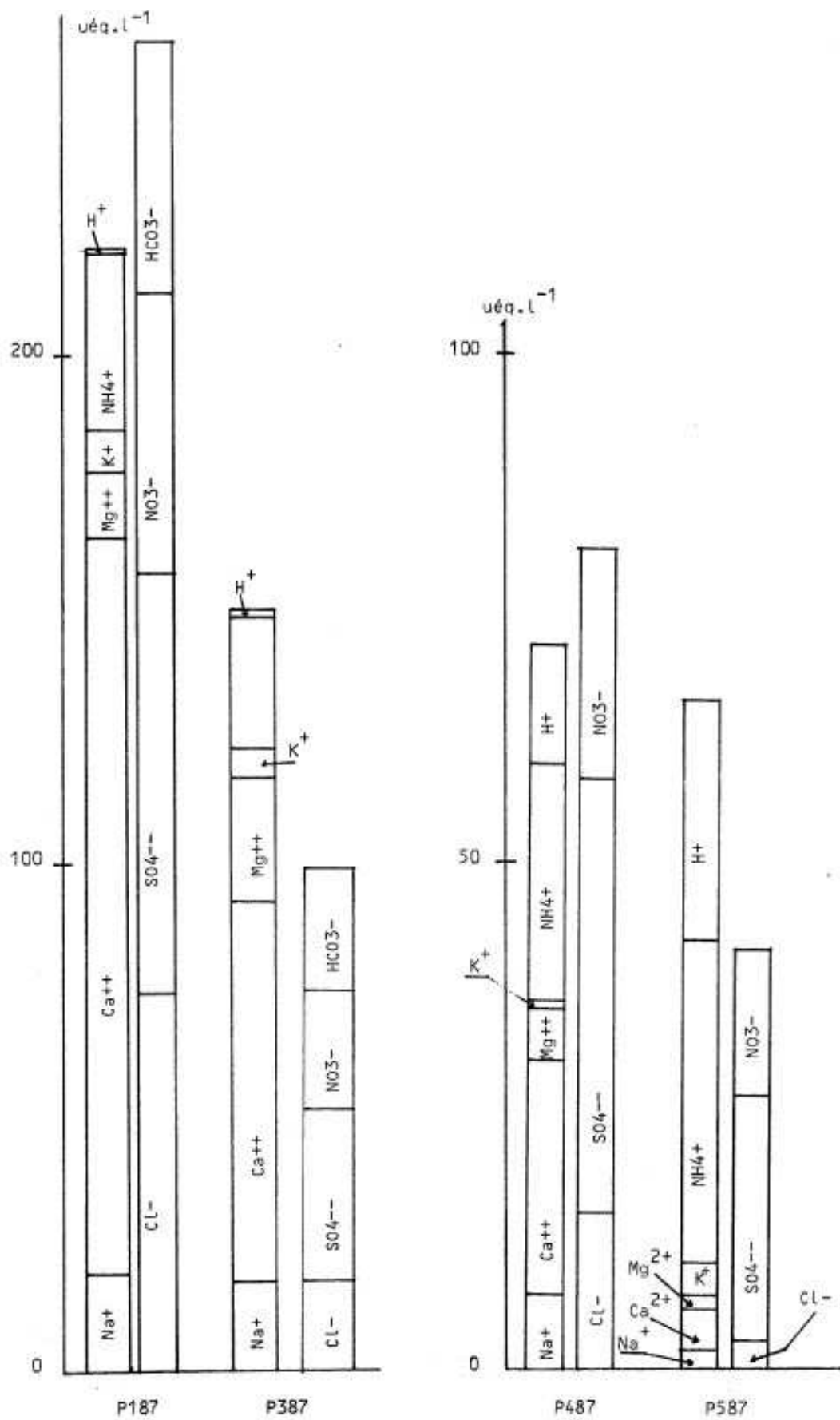
retirer à chaque ion en solution sa composante marine.

Ainsi, nous avons pu calculer pour chaque pluie la balance ionique "non marine" (figure 19; les résultats sont reportés dans le tableau 16). Si la part marine des éléments autres que le chlore et le sodium n'est pas toujours très importante, la très forte prédominance de ces deux éléments dans l'eau de mer est souvent responsable de plus de la moitié de la somme des ions dans nos pluies. Le déséquilibre de chaque balance ionique est donc dû en majeure partie à l'erreur analytique faite sur ces deux éléments, ce qui aggrave dans des proportions importantes le déséquilibre apparent des balances ioniques où ne figurent que les parts non marines des ions.

Si l'on compare une à une les balances ioniques totales ou non marines, il apparaît clairement qu'il existe une forte disparité entre les éléments, mais que la moitié de la somme des ions provient de l'apport marin, et l'autre moitié de la dissolution d'une partie de l'aérosol crustal pour les éléments crustaux (magnésium, potassium, calcium) et de l'aérosol de pollution aussi bien gazeux que solide pour les autres éléments (azote réduit ou oxydé, soufre et peut être chlore). Le sulfate non marin est partout présent en quantités significatives, alors que le magnésium, le potassium et le calcium non marins peuvent être masqués par leur composante marine lors d'événements pauvres en éléments crustaux (P586, P686 par exemple).



**Figure 19:** Balances ioniques des parts non marines des pluies collectées.



**Figure 19 (suite):** Balances ioniques des parts non marines des pluies collectées.

### **3/ pH, interaction avec la balance ionique:**

Une des caractéristiques principales des pluies collectées à Capo Cavallo est la large gamme de pH (entre 4 et 7) dans laquelle elles se situent.

Dans le cas général, le pH d'une solution contenant des ions en solution est fixé par les réactions des acides et des bases entre eux et sur l'eau. Les acides susceptibles de se dissoudre dans l'eau de pluie sont: le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  et l'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$ , ces trois derniers ayant comme origine majeure la pollution; les acides sulfurique et nitrique sont, soit directement incorporés en tant que tels dans la goutte de pluie, soit y sont fabriqués in situ par l'oxydation de composés issus de la dissolution de  $\text{SO}_2$  ou des oxydes d'azote. Ces réactions produisent une quantité d'ions  $\text{H}^+$  équivalente à l'incorporation directe. Sont présentes dans l'atmosphère deux bases: l'ammoniac  $\text{NH}_3$  et les particules contenant des carbonates, principalement de calcium d'origine crustale saharienne (figure 19). Il faut y ajouter la partie alcaline de l'aérosol marin, sous forme d'hydrogénocarbonate de sodium à raison de  $4,67 \cdot 10^{-3}$  mole par mole de sodium (Turner et al., 1981).

Les incertitudes analytiques sur les parties non marines de la balance ionique, et en particulier sur la part non marine des chlorures, nous empêchent de faire un bilan quantitatif précis des réactions acido-basiques qui se produisent dans la pluie. Cependant nous pouvons observer dans les pluies à pH élevé ( $>5$ ), des concentrations en sulfate non marin et en nitrate légèrement inférieures à celles observées dans les pluies plus acides. En revanche, il y a de fortes concentrations en ions calcium non marin dans les pluies les moins acides. Ainsi, les pluies collectées en Corse sont toutes acidifiées par les acides sulfurique et nitrique. Mais les pluies à pH élevé, toujours associées à des masses d'air d'origine saharienne, sont le siège de la neutralisation de cette acidité par la dissolution du carbonate de calcium présent en quantités notables dans l'aérosol crustal saharien. Cette situation est due au caractère frontal des pluies rencontrées, ce qui favorise le mélange des masses d'air

polluées acides avec les masses d'air alcalines en provenance du Sahara.

L'interprétation du pH des pluies, que nous venons de donner, confirme les études menées par Loÿe-Pilot et al. (1986) dans des conditions différentes. Ces auteurs avaient en effet procédé à des prélèvements d'une durée supérieure à une semaine mélangeant dépôt sec et précipitations, permettant par là des réactions acido-basiques supplémentaires. Ils n'obtenaient donc pas l'image réelle de la pluie à son arrivée.

L'ammoniac participe également à la neutralisation des acides; il est cependant d'origine anthropogénique et se répartit donc comme les acides dans les pluies. On peut d'ailleurs penser, comme le montre la présence de cristaux de sulfate d'ammonium dans l'aérosol, que cette neutralisation a eu lieu près des sources d'émission de ces polluants.

La contribution alcalinisante de la part marine, portée dans le tableau 16, est toujours négligeable devant les quantités d'acide ou de base mises en jeu dans les réactions précédemment citées.





## **C: PARTITION SOLUBLE-INSOLUBLE DANS LES PLUIES**

## **I) ASPECT THERMODYNAMIQUE:**

L'approche thermodynamique du système chimique composé de la goutte d'eau en interaction avec les particules solides incluses dans celle-ci consiste en l'étude de l'équilibre chimique d'un tel système. Cet équilibre fait intervenir toutes les réactions chimiques possibles entre les constituants du système; sa résolution nécessite donc de connaître l'activité chimique de chaque espèce et donc la spéciation chimique des éléments susceptibles de réagir. Dans cette hypothèse, la forme chimique initiale des éléments présents, et donc leur origine, ne doit pas intervenir.

### **1) Relations entre la concentration élémentaire totale, la spéciation des éléments et leur activité.**

Nous rappelons ici que la "concentration élémentaire totale" est la quantité d'élément mesurée par nos méthodes analytiques d'analyse élémentaire et que la "spéciation des éléments" est la façon dont chaque élément se répartit dans différents degrés d'oxydation et dans différentes associations chimiques. Comme nous l'avons déjà annoncé dans le premier chapitre de ce travail, nous identifierons toujours l'activité d'une espèce chimique en solution à sa concentration exprimée en mole par litre. Cette légère approximation se justifie, d'une part par la faible force ionique des solutions étudiées, et d'autre part par les incertitudes sur les constantes d'équilibre chimique utilisées dans nos calculs, dépassant souvent la faible correction de coefficient d'activité que nous pourrions faire, par exemple avec le modèle de Debye-Hückel.

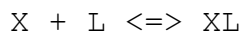
#### **a) Principaux ligands minéraux, équilibres de complexation**

Soit un élément chimique X, de concentration totale  $c_x$  en solution. Cette concentration  $c_x$  est la somme des concentrations de  $X_{\text{libre}}$  et  $X_{\text{lié}}$ .  $X_{\text{libre}}$  indique l'élément chimique à l'état "libre" en solution, c'est-à-dire sous la forme d'un aqua-complexe  $X(\text{H}_2\text{O})_n^{z+}$  et  $X_{\text{lié}}$  indique l'élément X sous la forme d'un complexe avec un ligand L:

$X(L)_n^{z+}$  ou  $X(L)_n$  ou  $X(L)_n^{z-}$ .

Les principaux ligands minéraux sont:  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $F^-$  et  $Cl^-$  (Turner et al., 1981).

Soit  $K_c$  la constante de complexation entre un élément X en solution et un ligand L:



On a  $K_c = [XL]/[X].[L]$ , soit  $[XL]/[X] = K_c.[L]$ ; pour que le ligand L ait une importance dans la spéciation chimique de l'élément X en solution, il est nécessaire que le rapport  $[XL]/[X]$  soit suffisamment grand, par exemple supérieur à 0,1 pour une limite à 10%, donc que  $K_c.[L] > 0,1$ .

Si, par ailleurs, il existe un autre ligand L' réagissant avec X pour donner le complexe XL' avec une constante de complexation  $K'_c$ , on a  $[XL']/[X] = K'_c.[L']$ . Si les quantités de complexe XL' et XL sont significatives, il peut être intéressant de les comparer:

$$[XL']/[XL] = K'_c/K_c . [L']/[L]$$

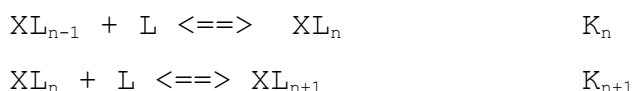
La valeur du produit  $K'_c/K_c . [L']/[L]$  indique donc lequel des deux complexes XL' ou XL est majoritaire et s'il est possible de négliger l'un devant l'autre.

Dans les calculs d'équilibres, nous aurons souvent besoin d'associer plusieurs équations chimiques à la suite pour exprimer le bilan réactionnel recherché; il est alors plus commode de travailler avec les logarithmes ou antilogarithmes des concentrations et des constantes d'équilibre qui s'additionnent entre eux. Nous rappelons ici la notation en "p" employée:

$$pX = -\log[X].$$

Lorsqu'il sera évident à la lecture des constantes de complexation avec un ligand L que le complexe considéré ne peut se former qu'en très faible quantité dans les eaux de pluies collectées (c'est-à-dire  $pK_c + pL > 1$ ), nous ne le citerons pas. De la même façon nous ne citerons pas non plus le complexe à n+1 ligands lorsqu'il sera moins stable que celui à n ligands dans les mêmes conditions,

c'est-à-dire pour les réactions:



si  $K_{n+1} \ll K_n$ .

	P_85	P1_86	P2_86	P3_86	P4_86	P5_86	P6_86	P7_86	P1_87	P2_87	P3_87	P4_87	P5_87
	1985	1986							1987				
Date	22/10	22/03	07/04	08/04	08/04	09/04	09/04	18/04	22/10	22/10	29/10	29/10	29/10
pH		4.03	6.88	6.55	5.76	4.61	4.39		6.3	6.08	5.84	4.94	4.63
<b>Na</b>	4.2	2.8	3.8	4.8	4.4	4.0	3.5	3.0	4.0	4.1	4.2	4.0	4.0
<b>Mg</b>	5.2	3.7	4.6	5.5	5.2	4.9	4.4	3.8	4.8	4.7	4.8	4.9	5.0
<b>Al</b>	7.2	6.4	6.1	7.1	7.1	>7.43	>7.43	6.0	6.8	6.3	4.9	5.2	6.1
<b>Si</b>	6.4	---	5.2	5.5	5.1	5.6	5.6	5.3	5.8	---	5.5	5.3	5.9
<b>P</b>	>6.96	---	6.7	6.8	6.5	7.0	7.0	6.3	6.3	6.0	---	>7.1	>7.1
<b>S</b>	---	3.8	4.1	5.0	4.9	4.8	4.4	---	4.3	4.3	4.7	4.6	4.8
<b>Cl</b>	---	2.7	3.7	4.6	4.2	3.9	3.4	---	3.7	3.8	4.1	3.9	4.0
<b>K</b>	5.5	4.4	5.2	6.3	5.7	5.8	5.2	4.6	4.9	4.4	5.1	5.5	5.3
<b>Ca</b>	5.6	4.3	4.0	4.6	5.1	>5.70	5.2	4.0	4.1	---	4.4	4.9	5.4
<b>Mn</b>	>7.7	7.1	6.7	7.2	7.6	>7.74	>7.74	6.6	6.3	6.4	6.8	6.8	7.7
<b>Fe</b>	7.1	6.7	>7.57	7.5	7.2	7.1	7.4	6.4	6.8	6.4	5.4	5.8	6.4
<b>Cu</b>	>8.2	7.0	>8.3	>8.3	>8.3	8.2	>8.2	7.3	8.2	>8.2	8.2	>8.2	>8.2
<b>Zn</b>	6.9	5.6	7.2	7.4	6.7	6.4	6.6	5.3	5.9	7.0	6.5	7.0	6.9
<b>Pb</b>	>8.1	7.1	8.1	>8.1	>8.1	7.7	>8.1	7.6	>8.1	8.1	7.6	7.9	7.8
<b>Anions</b>													
<b>OH-</b>	---	10.0	7.1	7.5	8.2	9.4	9.6	---	7.7	7.9	8.2	9.1	9.4
<b>CO2</b>	---	---	4.4	4.6	4.5	---	---	---	4.3	---	4.1	---	---
<b>HCO3-</b>	---	---	3.8	4.4	5.1	---	---	---	4.3	---	4.6	---	---
<b>CO32-</b>	---	---	7.2	8.2	9.6	---	---	---	8.3	---	9.1	---	---
<b>H3PO4</b>	---	---	11.7	11.3	10.1	9.5	9.2	---	10.6	10.0	---	9.9	9.6
<b>H2PO4-</b>	---	---	6.9	6.9	6.5	7.0	7.0	---	6.4	6.0	---	7.1	7.1
<b>HPO42-</b>	---	---	7.2	7.6	7.9	9.6	9.8	---	7.3	7.2	---	9.4	9.6
<b>PO43-</b>	---	---	12.7	13.4	14.5	17.3	17.8	---	13.4	13.5	---	16.8	17.4
<b>SO42-</b>	---	4.0	4.1	5.0	4.9	4.8	4.4	---	4.3	4.3	4.7	4.6	4.8
<b>Aluminium</b>													
<b>Al3+</b>	---	6.4	11.7	11.7	11.7	>7.7	>7.4	---	10.7	9.7	7.7	5.9	6.4

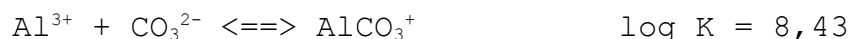
**Tableau 18:** valeurs de pX (-log[X]) dans les pluies.

### b) Complexes de l'aluminium

L'aluminium forme des complexes avec les hydroxydes, les fluorures et les carbonates (Turner et al., 1981). La constante de complexation avec les fluorures ( $\log K_c = 7,01$ ) peut éventuellement permettre la présence de cette espèce chimique de l'aluminium; nous n'avons pas mesuré la concentration des fluorures dans l'eau de pluie, mais leur influence décroît vite lorsque le pH augmente jusqu'à 6 (Hem, 1968), ce qui correspond à la zone de

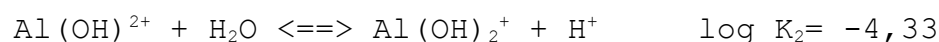
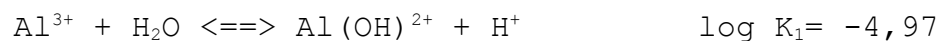
précipitation des hydroxydes.

En ce qui concerne les carbonates, on a :

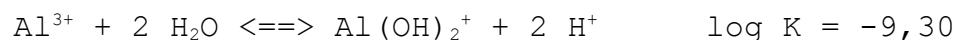


la formation de carbonates sera donc sensible pour  $\text{pCO}_3^{2-} < 9,43$ , ce qui est le cas pour les échantillons P286, P386, P187 et P387, soit plus généralement pour les pluies de pH supérieur à 5,8. Les valeurs de  $\log[\text{AlCO}_3^+]/[\text{Al}^{3+}]$  sont respectivement de 1,2; 0,24; 0,13 et -0,63.

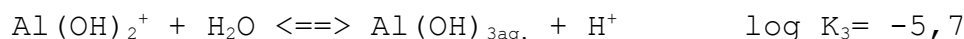
Les hydroxo-complexes sont formés par les réactions suivantes :



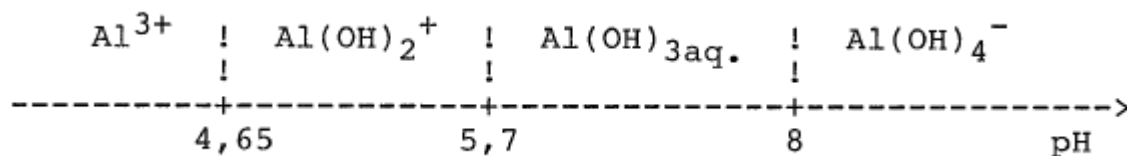
Comme  $\log K_2 > \log K_1$ , la concentration  $[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]$  sera toujours inférieure à la concentration  $[\text{Al}(\text{OH})_2^+]$ . La réaction à considérer est donc :



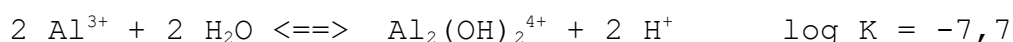
puis nous obtenons :



Il est maintenant possible d'écrire un diagramme de prédominance des espèces :



Il existe aussi des réactions de dimérisation des espèces :



Jusqu'à pH 4,65, on a :

$\log [\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}]/[\text{Al}^{3+}] = -7,7 + 2.\text{pH} - \text{pAl}$ ; on pourra négliger la contribution du dimère pour une valeur du logarithme inférieure à -1, soit, pour  $\text{pH} = 4,65$  (ce qui correspond au rapport le plus élevé possible), une concentration en aluminium dissous telle que  $\text{pAl} > 2,6$ ; comme nous avons toujours  $\text{pAl} > 5$  dans les pluies collectées (tableau 18), il n'y a pas à l'équilibre de formation de ce dimère.

Lorsque le pH devient supérieur à 4,65, le rapport à considérer devient:

$$\log [\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}]/[\text{Al}(\text{OH})_2^+] = 10,9 - 2.\text{pH} - \text{pAl}$$

la contribution du dimère devient négligeable devant celle du dihydroxo complexe pour  $\text{pAl} > 2,6$  à  $\text{pH} = 4,65$  (ce qui correspond au rapport le plus élevé possible).

Pour un pH supérieur, le dimère est encore moins stable par rapport aux hydroxo-complexes  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  et  $\text{Al}(\text{OH})_{3\text{aq.}}$ , et donc n'est présent qu'en quantité négligeable.

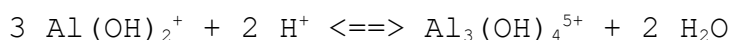
Un problème similaire se pose pour les deux autres espèces polymères de l'aluminium  $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$  et  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ . Les logarithmes des constantes d'équilibre de complexation sont respectivement de -13,9 et -98,7. Pour un pH inférieur à 4,65, on peut écrire:

$\log [\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}]/[\text{Al}^{3+}] = -13,9 + 4.\text{pH} - 2.\text{pAl}$ ; la concentration en trimère est négligeable devant celle de l'aluminium "libre" pour  $\text{pAl} > 2,8$  à  $\text{pH} 4,65$ ; ce qui est le cas pour toutes les pluies collectées.

De même:

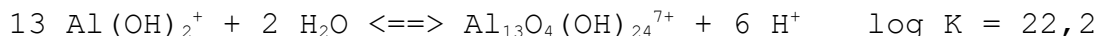
$\log [\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}]/[\text{Al}^{3+}] = -98,7 + 32.\text{pH} - 12.\text{pAl}$ ; la concentration en ce polymère est négligeable devant celle en aluminium "libre" pour une valeur du logarithme inférieure à -2 car il y a 13 atomes d'aluminium par mole de polymère. Soit à  $\text{pH} 4,65$ :  $\text{pAl} > 4,3$ , ce qui est vérifié pour toutes les pluies dans ce cas.

Pour un pH supérieur à 4,65, c'est à la concentration en dihydroxo complexe qu'il faut comparer ces polymères. On a alors pour le trimère:

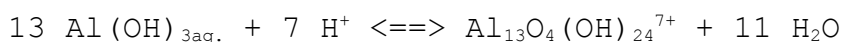


Comme les protons  $H^+$  se situent à gauche dans l'équilibre chimique, la formation du trimère sera défavorisée par élévation de pH, et par conséquent la condition vérifiée à  $pH=4,65$  pour  $Al^{3+}$  est aussi suffisante pour  $Al(OH)_2^+$ , et le sera également vis à vis de  $Al(OH)_3$ . La formation du trimère est donc partout négligeable dans les pluies collectées à Capo Cavallo.

Pour le polymère à treize atomes d'aluminium, nous avons:



où  $\log [Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}] / [Al(OH)_2^+] = 22,2 + 6.pH - 12.pAl$ ; soit pour une valeur inférieure à -2 à  $pH=5,7$ :  $pAl > 4,9$ . Pour des pH supérieurs, c'est avec  $Al(OH)_{3aq.}$  qu'il faudra étudier l'équilibre de complexation:



De la même façon que pour le trimère, ce polymère est déstabilisé devant  $Al(OH)_3$  par élévation du pH. La condition  $pAl > 4.9$  est donc suffisante dans tous les cas pour que la proportion de ce polymère ne dépasse pas 10% en solution. On peut néanmoins constater que la stabilité de ce polymère augmente vis-à-vis des autres espèces de l'aluminium lorsque le pH augmente jusqu'à 5,7 et qu'il est toujours plus stable que les assemblages de dimère et trimère. Cela traduit bien la tendance de l'aluminium à précipiter à pH non acide (Stumm et Morgan, 1981).

Il est clair qu'une augmentation de pH favorise les hydroxo-complexes vis-à-vis des carbonates et des fluorures. Lorsque le pH atteint 5,7, domaine où commencent à apparaître des concentrations en carbonate non négligeables, les carbonates d'aluminium se trouveront toujours en quantités très inférieures à celles d'hydroxydes:

$$\log [AlCO_3^+] / [Al(OH)_{3aq.}] = 23,4 - pCO_3^{2-} - 3.pH \ll -1$$

On peut donc conclure de ces calculs que:

si  $pH \ll 4,65$  alors  $[Al] = [Al^{3+}]$ ;

si  $4,65 \ll pH \ll 5,7$  alors  $[Al] = [Al(OH)_2^+]$  et  $[Al^{3+}] = [Al] \cdot [H^+]^2 / K_1 K_2$ ;

si  $5,7 << \text{pH}$  alors  $[\text{Al}] = [\text{Al}(\text{OH})_{3\text{aq}}]$  et  $[\text{Al}^{3+}] = [\text{Al}][\text{H}^+]^3 / K_1 K_2 K_3$ .

Quelques pluies ont des pH proches des bornes 4,65 et 5,7. Il faut donc pour celles-ci procéder à un calcul complet où la concentration d'aluminium total est la somme des concentrations des deux espèces en équilibre.

A des pH voisins de 4,65:  $\text{pAl}^{3+} = \text{pAl} + \log(K_1 K_2 / [\text{H}^+]^2 + 1)$  et autour de pH 5,7:  $\text{pAl}^{3+} = \text{pAl} + 2 \cdot \text{pH} + \log K_1 K_2 + \log(K_3 / [\text{H}^+] + 1)$ . Le tableau 18 donne la concentration en  $\text{Al}^{3+}$  calculée pour toutes les pluies échantillonnées.

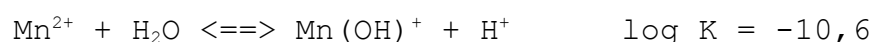
### c) Spéciation du silicium

Le silicium se trouve en solution sous forme d'acide silicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , les composés du calcium et du magnésium  $\text{CaH}_2\text{SiO}_4$  et  $\text{MgH}_2\text{SiO}_4$  se trouvant en quantités négligeables.

### d) Spéciation du manganèse

Le manganèse donne lieu à deux types de spéciation: une spéciation par complexation et une spéciation oxydo-réductrice; on peut trouver en effet à l'équilibre le manganèse à l'état d'oxydation II ou IV (Gélosio et Faucherre in Pascal).

Les différents complexes que peut former le manganèse II sont (Turner et al., 1981):

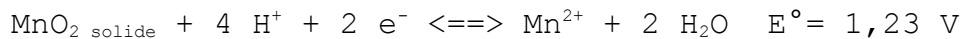


Il est clair qu'avec de telles constantes de formation, aucun complexe de ce type ne peut se trouver en équilibre dans des proportions notables dans nos pluies.

Nous n'avons malheureusement pas pu trouver de données sur la spéciation du manganèse IV en solution, bien que Gélosio et Faucherre (in Pascal) signalent des formes solubles de  $\text{MnO}_2$  et de  $\text{Mn}(\text{OH})_4$ , ainsi d'ailleurs que toute une série de composés aux degrés d'oxydation intermédiaires comme  $\text{MnO}(\text{OH})$  par exemple.

Le passage du manganèse II au manganèse IV est décrit par la réaction d'équilibre rédox suivante:





Le potentiel d'une solution contenant du manganèse II au contact du dioxyde s'écrit donc (en volt):

$$E = 1,23 + 0,0295 \cdot \text{pMn}^{2+} - 0,118 \text{ pH}$$

Or il semblerait que le manganèse soit en équilibre avec le couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  dans les eaux naturelles (Stumm et Morgan, 1981). Le potentiel de l'oxygène est (en volt):

$$E = 1,23 - 0,059 \text{ pH} + 0,0147 \log P_{\text{O}_2}$$

Or  $P_{\text{O}_2} = 0,2$  pour une goutte d'eau saturée en oxygène. D'où:

$E = 1,22 - 0,059 \text{ pH}$ . Comme il y a équilibre entre l'oxygène et le manganèse, ces deux potentiels sont égaux, d'où l'on déduit:

$$\text{pMn}^{2+} = -0,3 + 2 \cdot \text{pH}$$

On peut constater (tableau 18) que pMn est toujours inférieur à  $-0,3 + 2 \cdot \text{pH}$ , ce qui implique, soit que le manganèse n'est pas en équilibre d'oxydo-réduction avec l'oxygène, soit qu'il est solubilisé sous un degré d'oxydation égal à 4.

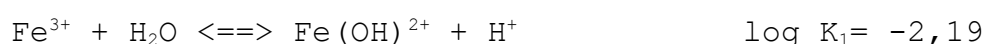
### e) Spéciation du fer

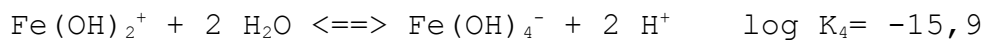
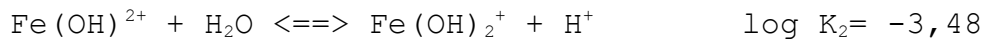
De la même façon que le manganèse, le fer peut se trouver, en solution aqueuse, dans les deux états d'oxydation II et III suivant l'équilibre:



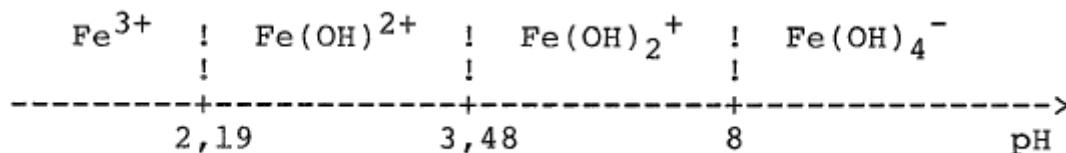
Nous allons tout d'abord examiner la spéciation du fer au degré d'oxydation III.

Les complexes formés par le fer sont essentiellement des hydroxo-complexes (Turner et al., 1981; Stumm et Morgan, 1981) suivant les réactions successives suivantes:



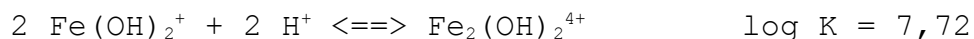


La formation de l'entité  $\text{Fe}(\text{OH})_{3\text{aq}}$  à pH 6,33 est mise en doute par Stumm et Morgan (1981). Nous pouvons donc présenter un diagramme de prédominance des espèces ferriques:



Il est clair que seul le complexe  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  est présent en quantité notable dans les pluies échantillonnées dont le pH varie entre 4 et 7.

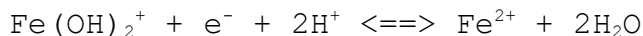
Calculons maintenant la concentration du dimère  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  qui se forme suivant l'équation:



On a:  $\log [\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] / [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] = 7,72 - 2 \cdot \text{pH} - \text{pFe}(\text{OH})_2^+$

A pH=4, cas le plus favorable pour la formation du dimère, le logarithme du rapport est égal à  $-0,28 - \text{pFe}(\text{OH})_2^+$ , ce qui indique une quantité de dimère négligeable.

Ainsi la concentration en fer III est-elle égale à la concentration en dihydroxo-complexe du fer III. La comparaison avec la quantité de fer II, sous forme de  $\text{Fe}^{2+}$ , aux conditions de pH rencontrées, devra donc se faire suivant l'équilibre d'oxydo-réduction:



La valeur  $E^\circ'$  du potentiel standard de cette demi-réaction se calcule aisément à partir de la valeur du potentiel standard  $E^\circ$  du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et des constantes  $K_1$  et  $K_2$ :

$$E^\circ' = E^\circ - 0,059 \log K_1 K_2$$

soit:  $E^\circ' = 1,105 \text{ V}$ . Le potentiel d'oxydo-réduction fixé par ce

couple est de:

$$E = 1,105 - 0,118 \cdot \text{pH} + 0,059 \cdot \log [\text{Fe}(\text{OH})_2^+]/[\text{Fe}^{2+}]$$

Pour un équilibre avec l'oxygène, suivant son potentiel irréversible ( $E = 0,69 - 0,059 \cdot \text{pH}$ ), nous pouvons écrire l'égalité des potentiels d'oxydo-réduction pour ces deux couples, et nous obtenons l'égalité:

$$\log [\text{Fe}(\text{OH})_2^+]/[\text{Fe}^{2+}] = -7 + \text{pH}$$

et suivant le potentiel réversible:

$$\log [\text{Fe}(\text{OH})_2^+]/[\text{Fe}^{2+}] = 0,40 + \text{pH}$$

Or, Stumm et Morgan (1981) indiquent la réaction totale de l'oxygène sur le fer II en présence de manganèse. Si celle-ci est assez rapide, nous pouvons écrire pour toutes les pluies:

$$[\text{Fe}] = [\text{Fe}(\text{OH})_2^+]$$

#### **f) Spéciation du cuivre, du zinc et du plomb**

Le cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  peut former des complexes avec les chlorures, les hydroxydes, les sulfates et les carbonates, avec des constantes de complexation dont les logarithmes valent respectivement 2,33; -8,00; 2,36 et 6,75 pour le complexe à un seul ligand (Turner et al., 1981) (nous rappelons que la constante des hydroxo-complexes est donnée par rapport à  $\text{H}^+$ ). En général, ces complexes représentent moins de 5% de la concentration en élément cuivre sauf dans P186 où il y a 32% de chlorure, P286 avec 24% de carbonate et 7% d'hydroxo-complexe.

Le zinc ne peut donner de complexes en quantités significatives qu'avec les sulfates ( $K_c = 2,36$ ), mais en quantité toujours inférieure à 2% sauf dans P186 où il peut y en avoir 3,6%.

Le plomb peut former des complexes avec les hydroxydes, les carbonates et les sulfates. Les valeurs des logarithmes des constantes de complexation sont respectivement de -7,71; 7,00 et 2,75 (Turner et al., 1981). Ne peuvent être présents à plus de 2% que: les sulfates dans P186 (8%), les carbonates dans P286 (34%)

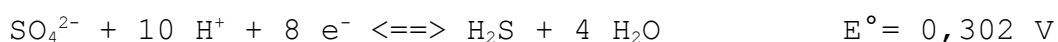
et P386 (6%), les hydroxydes dans P286 (9%) et P386 (6%).

### **g) Ligands organiques**

Nous n'avons pas étudié dans nos pluies la matière organique. Il est possible que les concentrations en produits organiques complexants en solution (par exemple en acides humiques) soient suffisantes pour perturber les équilibres minéraux cités dans les paragraphes précédents. Nous envisagerons donc cas par cas, si cela est nécessaire, la perturbation qu'ils peuvent apporter dans la description des équilibres ou des réactions de précipitation et dissolution que nous établirons.

### **h) Spéciation du soufre: les sulfures**

Il est intéressant pour la suite de ce travail d'avoir une idée de l'activité chimique des sulfures dans les eaux de pluie récoltées, car ils sont capables de former des sels très insolubles, par exemple PbS avec le plomb. Nous pouvons émettre l'hypothèse d'un équilibre entre le couple  $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$  et l'oxygène dissous dans la goutte d'eau. Le potentiel "irréversible" de l'oxygène est:  
 $E = 0,69 - 0,059 \cdot \text{pH}$  (Stumm et Morgan, 1981; Garrels et Christ, 1965)  
alors que celui du couple sulfate/sulfure correspondant à la réaction (Stumm et Morgan, 1981):



est:

$$E = 0,302 + 0,00737 \log [\text{SO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{S}] - 0,0737 \cdot \text{pH}$$

En considérant l'égalité des deux potentiels et les constantes d'acidité de l'acide sulfhydrique  $\text{pK}_1 = 7,04$  et  $\text{pK}_2 = 11,96$ , on obtient l'égalité:

$$\log [\text{SO}_4^{2-}]/[\text{S}^{2-}] = 71,6$$

Ainsi, pour une valeur moyenne  $\text{pSO}_4^{2-} = 4$ , nous obtiendrons  $\text{pS}^{2-} = 75$ , très insuffisante pour justifier à l'équilibre la formation de sulfures.

## 2) Formation de sels insolubles, équilibres de solubilité:

### a) Eléments ne formant pas de sels insolubles

Les éléments qui ne forment pas de sels insolubles dans les domaines de concentration rencontrés sont le sodium, le chlore et le potassium. Cette propriété est bien vérifiée pour le chlore et le sodium, solubles à plus de 98% dans tous les cas (tableau 19), mais pas pour le potassium qui peut n'être soluble qu'à 13% (P386). Cet élément n'est donc pas en équilibre de solubilité avec l'eau de pluie.

	P_85 1985	P1_86	P2_86	P3_86	P4_86 1986	P5_86	P6_86	P7_86	P1_87	P2_87	P3_87 1987	P4_87	P5_87
Date	22/10	22/03	07/04	08/04	08/04	09/04	09/04	18/04	22/10	22/10	29/10	29/10	29/10
pH		4.03	6.88	6.55	5.76	4.61	4.39		6.3	6.08	5.84	4.94	4.63
Na	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Mg	98%	99%	42%	16%	72%	98%	100%	95%	51%	43%	77%	88%	95%
Al	5%	9%	1.3%	0.3%	1%	< 3%	< 6%	3.1%	0.3%	0.5%	29%	33%	14%
Si	13%	—	4.1%	4.1%	22%	49%	65%	7%	1.6%	—	5%	18%	11%
P	<89%	—	21%	34%	38%	90%	96%	60%	49%	53%	—	<52%	<76%
S	—	100%	99%	98%	99%	100%	100%	—	99%	98%	99%	100%	100%
Cl	—	100%	100%	100%	100%	100%	100%	—	99%	99%	99%	100%	100%
K	95%	99%	42%	14%	49%	93%	72%	100%	97%	98%	98%	98%	100%
Ca	92%	99%	91%	84%	93%	<98%	83%	100%	95%	—	95%	98%	99%
Mn	<73%	72%	44%	35%	51%	<90%	<84%	78%	71%	56%	67%	86%	71%
Fe	19%	14%	<0.1%	0%	2%	17%	18%	5%	1%	1%	36%	36%	27%
Cu	<80%	82%	<9.4%	<14%	<36%	75%	<87%	40%	15%	<15%	34%	<70%	<82%
Zn	95%	98%	18%	27%	92%	99%	83%	100%	76%	30%	81%	90%	94%
Pb	<29%	95%	6%	<10%	<43%	95%	<95%	19%	<15%	14%	54%	64%	86%

**Tableau 19:** Solubilité des éléments.

### b) Combinaisons avec les sulfates

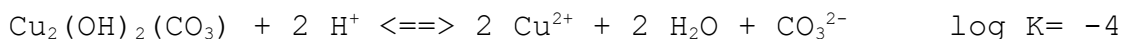
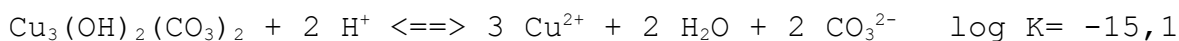
Les éléments susceptibles de donner des sulfates insolubles sont le calcium et le plomb dont les antilogarithmes des produits de solubilité  $pK_s$  sont respectivement de 5,92 et 7,79 (Meites, 1963). La lecture du tableau 18 (en effectuant la somme  $pS+pCa$  et  $pS+pPb$ ) indique clairement que ces produits de solubilité ne sont jamais atteints. Ainsi le soufre, que l'on suppose présent sous forme de sulfate, fait-il partie des éléments toujours solubles, affirmation confirmée par la solubilité à plus de 98% de cet élément dans les pluies.

### c) Combinaison avec les carbonates

Les carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  peuvent donner des sels insolubles avec le magnésium, le calcium, le manganèse, le zinc et le plomb, de  $\text{pK}_s$  respectifs de 5,0; 8,32; 10,74; 10,84 et 13,48 (Meites, 1963), mais ces produits de solubilité ne sont jamais atteints dans nos pluies. Il en est de même pour les carbonates mixtes de magnésium et de calcium, de la dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{pK}_s = 16,7$ ) à tous les composés intermédiaires  $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{CO}_3$  (Stumm et Morgan, 1981).

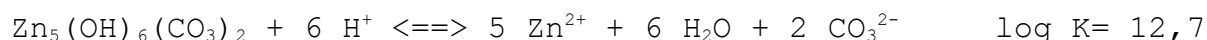
### d) Hydroxy-carbonates

Le magnésium, le cuivre et le zinc peuvent donner des hydroxy-carbonates très insolubles. Il s'agit de l'hydromagnésite  $\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , de l'azurite  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ , de la malachite  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  et de l'hydrozincite  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ . Le produit de solubilité  $\text{pK}_s$  de l'hydromagnésite égal à 29,5 n'autorise pas sa présence à l'équilibre dans les pluies collectées en Corse. Le calcul des constantes d'équilibre de solubilisation de l'azurite et de la malachite à partir des données de la littérature (Shindler, 1967) donne:



Pour l'azurite, la concentration maximum admissible de cuivre est telle que:  $\text{pCu}^{2+} = 1/3 (15,1 + 2 \cdot \text{pH} - 2 \cdot \text{pCO}_3^{2-})$  et pour la malachite:  $\text{pCu}^{2+} = 1/2 (4 + 2 \cdot \text{pH} - \text{pCO}_3^{2-})$ . Les conditions les plus contraignantes rencontrées dans nos pluies sont, vis-à-vis de ces espèces,  $\text{pH} = 7$  et  $\text{pCO}_3^{2-} = 7$ ; les valeurs minimales obtenues pour  $\text{pCu}^{2+}$  sont alors respectivement de 5,03 et 5,5; valeurs toujours inférieures aux valeurs  $\text{pCu}$  rencontrées dans nos pluies.

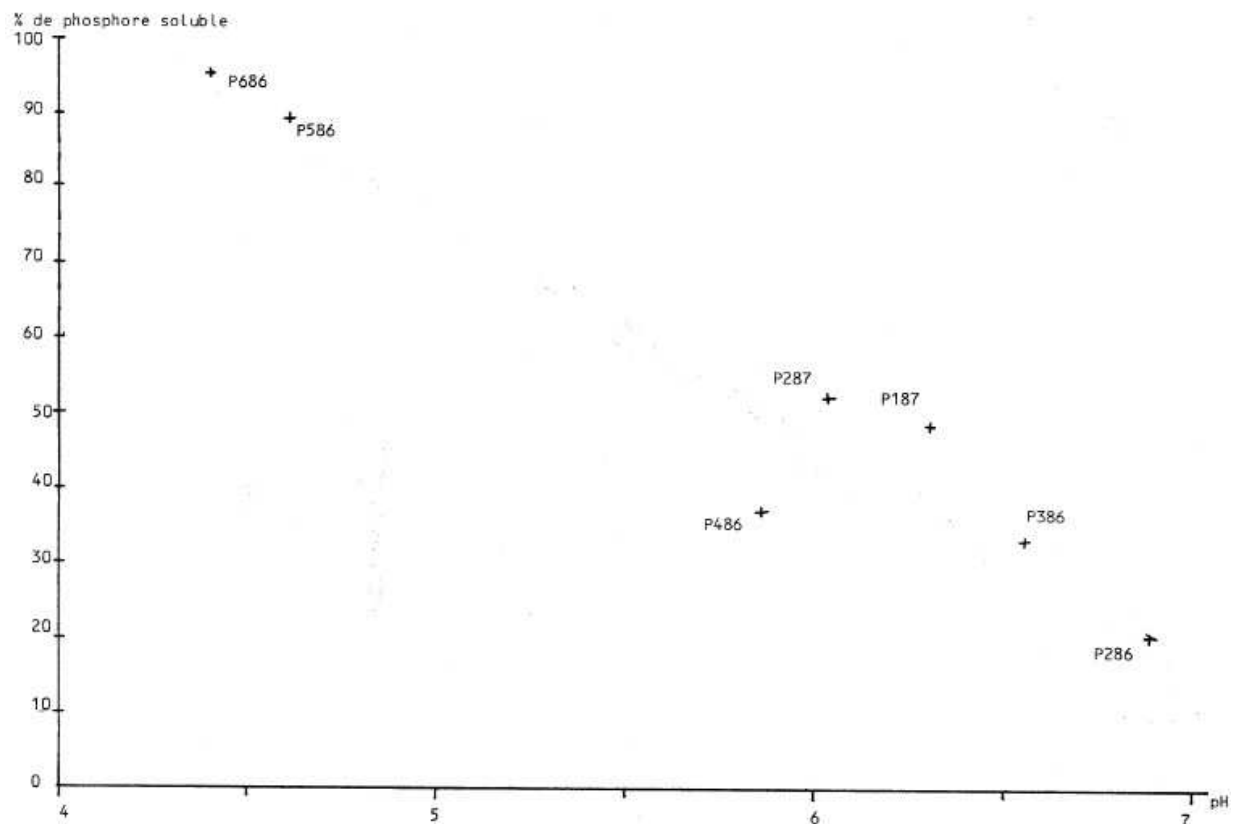
De la même façon, nous avons calculé l'équilibre de solubilité de l'hydrozincite:



La quantité maximum de zinc en solution est:

$\text{pZn}^{2+} = 1/5 (-12,7 + 6 \cdot \text{pH} - 2 \cdot \text{pCO}_3^{2-})$ . A  $\text{pH} = 7$  et  $\text{pCO}_3^{2-} = 7$ , la quantité

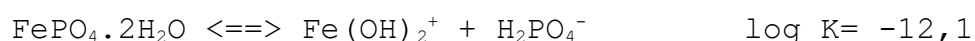
maximale en solution est:  $pZn^{2+} = 3$ . La quantité de zinc soluble mesurée dans nos pluies est toujours largement inférieure à cette valeur.



**Figure 20:** Solubilité du phosphore en fonction du pH.

#### e) Combinaison avec les phosphates

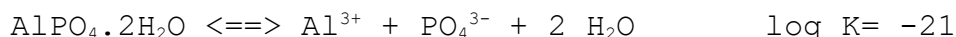
Les éléments susceptibles de former des phosphates insolubles sont principalement l'aluminium précipitant sous forme de variscite  $AlPO_4 \cdot 2H_2O$  et le fer sous forme de strengite  $FePO_4 \cdot 2H_2O$ , les autres éléments analysés n'atteignant pas à l'évidence les produits de solubilité, compte tenu des concentrations en anions phosphate toujours inférieures à  $10^{-12}$  M. Nous avons calculé, à partir des valeurs de Stumm et Morgan (1981):



La valeur maximale de fer soluble vis-à-vis de la strengite s'écrit alors:  $pFe(OH)_2^+ = pFe = 12,1 - pH_2PO_4^-$ . Or nous avons toujours  $pH_2PO_4^- > 6$  dans les pluies corses, ce qui donne une limite

inférieure de 6,1 pour pFe, vérifiée pour toutes les pluies.

De la même façon pour l'aluminium:



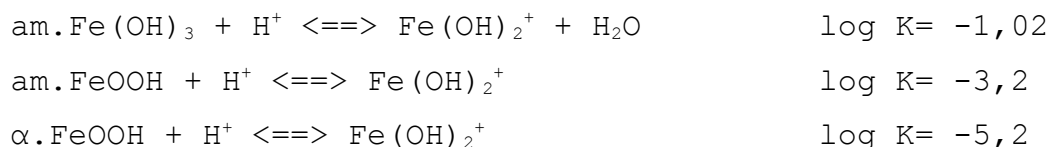
Ce produit de solubilité n'est jamais atteint dans nos pluies.

Ainsi les phosphates ne sont responsables d'aucune formation de sels insolubles. A l'équilibre, l'élément phosphore devrait être toujours soluble, ce qui n'est pas vérifié dans nos pluies où nous pouvons constater une variation de solubilité en fonction du pH (figure 20).

#### **f) Combinaison avec les hydroxydes et formation d'oxydes hydratés**

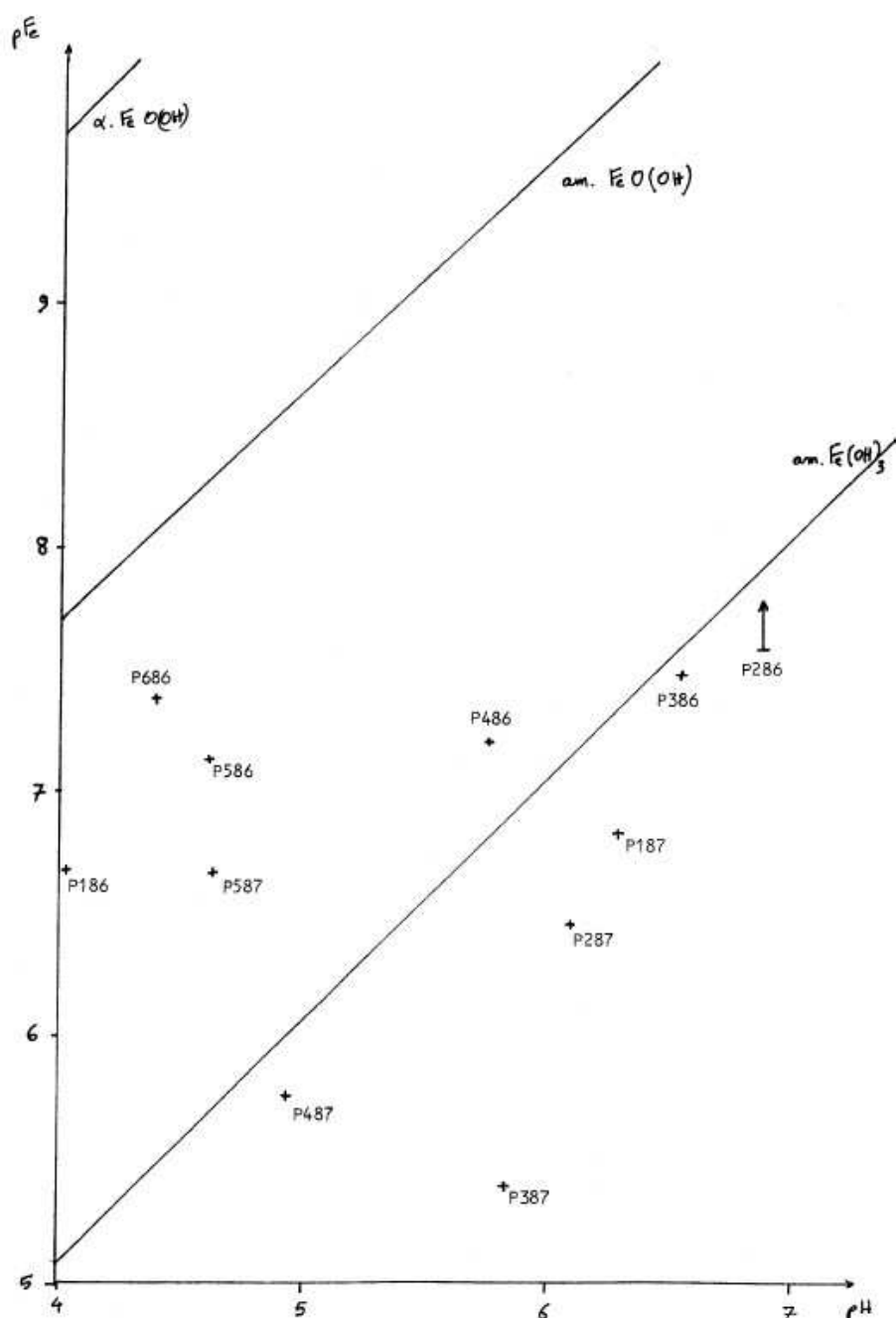
Le magnésium, le calcium, le zinc et le plomb sont à des concentrations trop faibles et les pluies sont à des pH trop bas pour former de manière stable des précipités d'hydroxydes ou d'oxydes hydratés. En revanche, la très grande stabilité des hydroxydes et oxydes hydratés d'aluminium et de fer permet d'envisager leur présence à l'équilibre dans les pluies collectées.

Tout le fer en solution est à l'état de complexe dihydroxoferIII (voir le paragraphe sur la spéciation); nous pourrions ainsi écrire la réaction de précipitation entre cette espèce et une molécule d'eau pour donner, soit un hydroxyde amorphe am.Fe(OH)<sub>3</sub>, soit un oxyde hydraté amorphe am.FeOOH (am.goethite), soit de l'α-goethite α.FeOOH:



Dans tous les cas, la concentration en fer à l'équilibre de solubilité avec un solide donné s'exprime par: pFe= pK + pH.



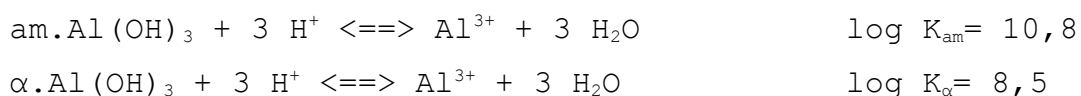


**Figure 21:** pFe en fonction du pH des pluies.

Nous avons porté sur la figure 21 la valeur de pFe en fonction du pH. L'équilibre du fer en solution est matérialisé pour les trois solides am.hydroxyde, am.goethite et  $\alpha$ -goethite par les trois droites d'équations respectives  $pFe = 1,02 + pH$ ,  $pFe = 3,2 + pH$ ,  $pFe = 5,2 + pH$ ; un point situé en dessous d'une de ces droites indique alors une sursaturation par rapport au solide associé. La pluie P387 à  $pH = 5,84$  et  $pFe = 5,39$  est largement sursaturée en fer soluble, associé à un fort pourcentage de fer dissous (tableau 19). Une telle situation peut s'expliquer par la formation de

colloïdes qui sont passés à travers le filtre employé pour séparer les phases soluble et insoluble. En revanche, les pluies de  $\text{pH} > 5,5$  semblent se trouver en équilibre avec l'hydroxyde ferrique amorphe, montrant ainsi la présence de cette espèce à la surface des particules minérales incluses dans la goutte d'eau, comme le souligne Jenne (1968) dans une étude menée sur les sols. D'autre part, pour des pluies plus acides, les points s'éloignent vers le haut de la courbe d'équilibre entre le fer et son hydroxyde, afin que  $\text{pFe}$  reste inférieur à des valeurs comprises entre 6,6 et 7,2. La grande stabilité de la goethite fait que celle-ci ne semble jouer aucun rôle dans la solubilité du fer.

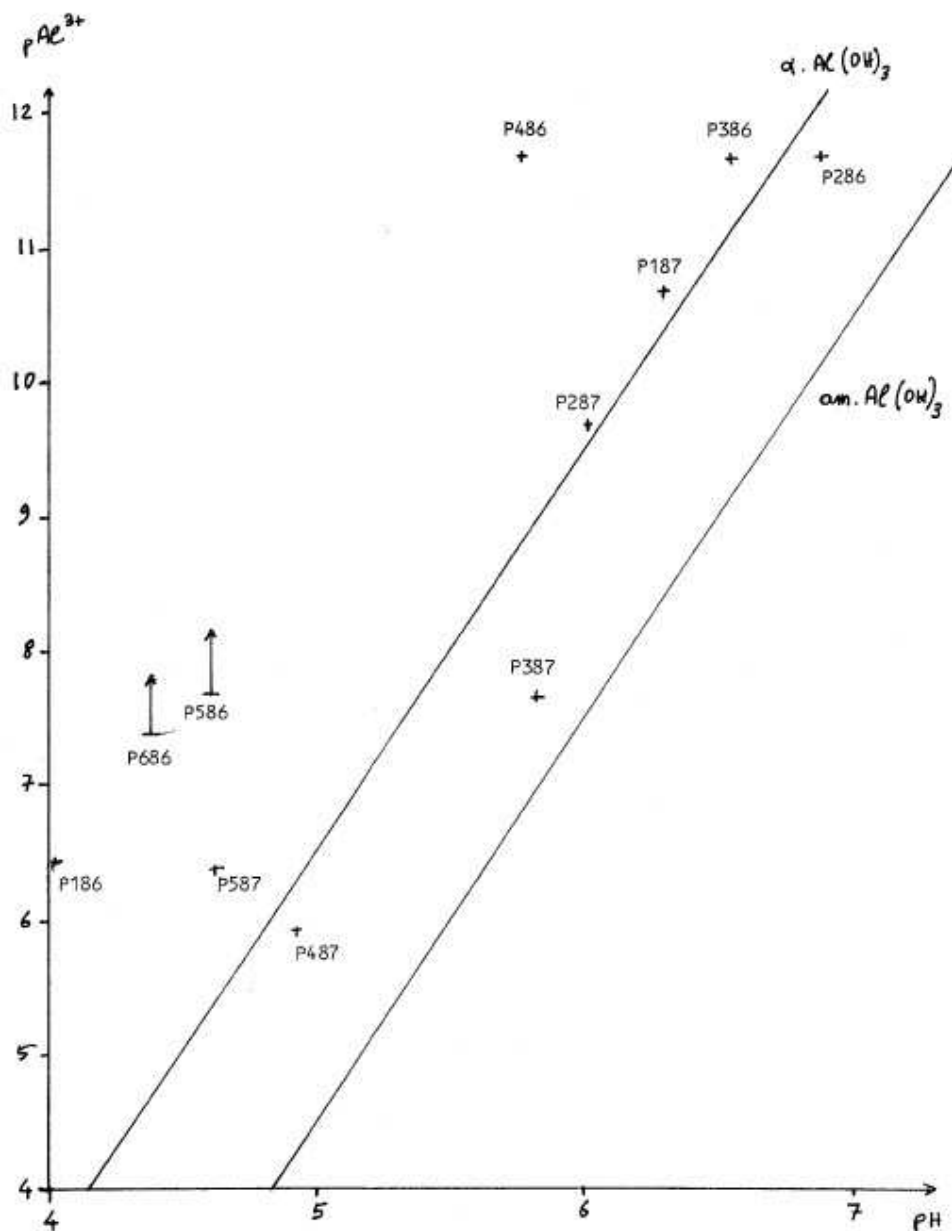
Pour l'aluminium, le mode de traitement choisi sera légèrement différent car cet élément se trouve sous trois formes différentes dans le domaine de  $\text{pH}$  couvert par les pluies. Nous utiliserons donc les valeurs de  $\text{Al}^{3+}$  calculées dans l'étude de la spéciation de cet élément, et nous calculerons les équilibres:



Nous avons reporté sur la figure 22 la valeur de  $\text{pAl}^{3+}$  en fonction du  $\text{pH}$  pour toutes les pluies, ainsi que les droites d'équations  $-10,8+3\text{pH}$  et  $-8,5+3\text{pH}$  matérialisant les équilibres entre, respectivement, les hydroxydes amorphes et cristallins  $\alpha$ . La majorité des pluies semble montrer un équilibre entre  $\alpha.\text{Al(OH)}_3$  et  $\text{Al}^{3+}$ , sauf P186, P486, P586 et P686 qui sont sous-saturées par rapport à cet équilibre et P387 largement sursaturée par rapport à l'hydroxyde  $\alpha$ , tout en restant sous-saturé par rapport à l'hydroxyde amorphe. Il n'y a pas, contrairement au fer, de limitation à la solubilité de l'aluminium par manque d'hydroxyde; cela est sans doute dû à la fois à l'abondance plus grande de l'aluminium et à sa solubilité plus faible que le fer.

Le manganèse au degré d'oxydation IV forme également l'oxyde  $\text{MnO}_2$  insoluble. Nous n'avons malheureusement pas trouvé, dans la littérature, de données quantitatives sur la solubilité du manganèse IV. Géloso et Faucherre (in Pascal) signalent cependant

une certaine solubilité de  $\text{MnO}_2$  et l'existence d'hydrates solubles de cet oxyde, ainsi qu'une certaine stabilité de formes solubles à l'état d'hydroxydes du manganèse au degré d'oxydation III.



**Figure 22:**  $p\text{Al}^{3+}$  en fonction du pH des pluies.

### 3/ Phénomènes d'adsorption-désorption

Toutes les espèces chimiques dans une solution au contact d'une surface solide sont sujettes à des phénomènes d'adsorption sur celle-ci. Cependant, ce phénomène est particulièrement marqué pour le cuivre, le zinc et le plomb sur des oxydes hydratés ou des hydroxydes métalliques, d'aluminium, de fer ou de manganèse par

exemple (Jenne, 1968). La solubilité des espèces adsorbées est alors contrôlée par la compétition entre l'équilibre d'adsorption du métal et l'équilibre d'adsorption de  $H^+$ , cette dernière réaction pouvant aussi être interprétée comme un équilibre acido-basique entre l'adsorbant et la solution.

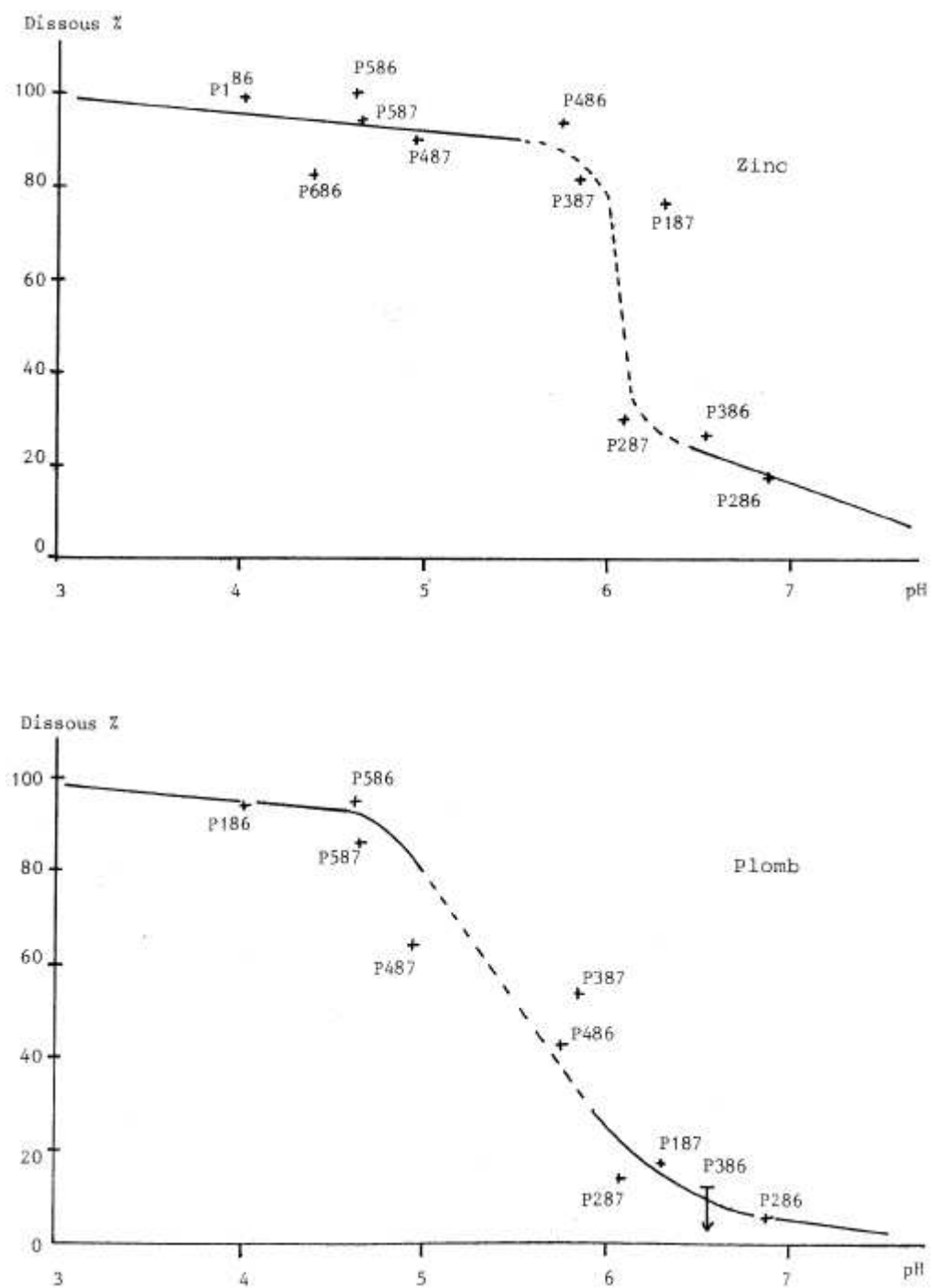
Ces réactions d'adsorption/désorption sur des supports divers ont été largement étudiées dans la littérature, tant du point de vue théorique (Davis et al., 1978; Davis et Leckie, 1978; Benjamin et Leckie, 1981) que du point de vue expérimental (Hohl et Stumm, 1976; Schultz et al., 1987). Nous disposons ainsi de données quantitatives que nous allons comparer à nos propres mesures.

Une manière commode de mettre en évidence un tel équilibre est de faire figurer le pourcentage de métal en solution en fonction du pH. Nous voyons sur la figure 23 une telle représentation pour le cuivre, le zinc (Losno et al., 1988) et le plomb. La forme de ces trois courbes correspond parfaitement à un équilibre d'adsorption-désorption, présentant un saut de solubilité à des pH caractéristiques de chaque élément. Les courbes du zinc et du plomb sont similaires, aussi bien dans leur forme (avec une pente de rupture plus forte pour le zinc que pour le plomb) que dans leur pH de transition (respectivement égal à 6,1 et 5,6), à celles publiées dans la littérature respectivement par Schultz et al. (1987) et Hohl et Stumm (1976). Ces auteurs ont étudié l'adsorption de zinc et de plomb sur des hydroxydes métalliques dans des conditions expérimentales de laboratoire parfaitement contrôlées.

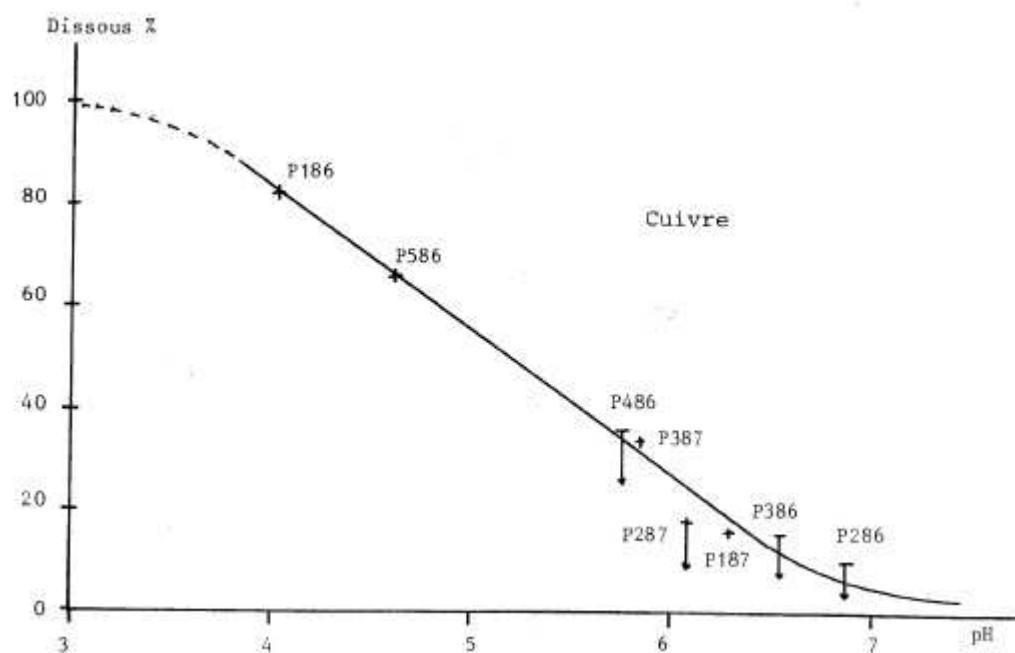
Ainsi, il nous est possible de constater que d'éventuels complexants organiques ne jouent qu'un rôle mineur dans cette partition soluble/insoluble du zinc et du plomb.

Le cas du cuivre est moins clair car, d'une part nous ne disposons pas de données quantitatives au sujet de l'adsorption de ce métal sur des hydroxydes, et d'autre part la gamme de pH couverte par nos pluies n'est pas assez étendue pour montrer éventuellement une solubilité totale du cuivre vers  $pH=3$ . Nous pouvons cependant raisonnablement penser, comme l'écrit Jenne (1968), que c'est l'adsorption qui est responsable de la courbe de solubilité du

cuiivre obtenue.



**Figure 23:** pourcentage de plomb et de zinc solubles en fonction du pH.



**Figure 23 (suite):** pourcentage de cuivre soluble en fonction du pH.

## **II) MECANISMES DE DISSOLUTION:**

Nous venons de voir que, dans certains cas, l'hypothèse d'un état d'équilibre chimique n'était pas satisfaisante pour expliquer la partition soluble/insoluble des éléments dans les pluies. Nous avons donc maintenant besoin de comprendre les phénomènes chimiques responsables de la dissolution des éléments et de connaître la vitesse à laquelle ils se déroulent. Pour cela, il nous faut décrire comment l'élément étudié passe en solution dans la goutte d'eau de pluie, et de quelle manière l'état chimique dans lequel se trouve cet élément lors de son incorporation dans la goutte d'eau influence sa solubilité.

### **1/ Eléments toujours solubles: le sodium, le soufre, le chlore et le calcium.**

Le sodium et le chlore sont incorporés dans la goutte d'eau essentiellement sous forme de chlorure de sodium marin qui est rapidement soluble dans l'eau. L'aérosol crustal est aussi une source secondaire de sodium, celui-ci étant alors prisonnier d'un réseau cristallin. Cependant la très grande mobilité de cet ion dans les solides (Stumm et Morgan, 1981) lui permet de passer rapidement en solution, comme le confirment les mesures cinétiques de dissolution de l'albite par Wollast et Chou (1985). Le chlore peut aussi provenir de la dissolution dans l'eau de chlorure d'hydrogène HCl, et ainsi être apporté directement sous forme de chlorure en solution.

Le cas du soufre est similaire à celui du chlore, car une partie de celui-ci provient de la redissolution du sulfate contenu dans l'aérosol de sels de mer, et une autre partie provient, soit de l'incorporation directe d'acide sulfurique liquide ou gazeux, soit de l'oxydation dans la goutte d'eau du dioxyde de soufre qui s'y est dissous.

Le calcium possède une source marine, toujours soluble, et une source crustale. Il se trouve cependant en large excès par rapport à notre modèle de croûte, et donc probablement majoritairement sous forme de fines particules de calcite dont nous avons vu

qu'elles étaient entièrement solubles dans les pluies collectées. La faible part de calcium insoluble que nous trouvons parfois (par exemple P386, tableau 19), peut résulter de la moins bonne solubilisation du calcium inclus dans les réseaux cristallins de silicates d'aluminium par exemple, ou bien d'une cinétique de dissolution de la calcite pas encore assez rapide.

## **2/ Solubilité du magnésium, du phosphore et du potassium:**

D'après l' étude thermodynamique précédemment menée, ces trois éléments ne forment pas à l'équilibre de sels insolubles dans les échantillons collectés. Leur solubilité inférieure à 100% traduit donc des réactions de passage à l'état dissous qui sont lentes à l'échelle du temps de contact entre la goutte d'eau et le matériau solide qu'elle contient.

Contrairement au phosphore, le magnésium et le potassium ont tous les deux une part marine importante (tableau 12a). Compte tenu de la localisation du point de prélèvement, cette part marine est constituée d'embruns où ces deux éléments sont déjà à l'état dissous, et surtout de la redissolution d'aérosol marin composé de sels de mer rapidement solubles dans l'eau. Il n'est donc pas étonnant de retrouver, comme nous l'avons dit précédemment, toute la part marine de magnésium et de potassium solubles dans l'eau. Comme nous n'avons pas affaire à un état d'équilibre, nous pouvons retrancher les parts marines du magnésium et du potassium, uniquement présentes dans la phase soluble, pour faire ressortir plus vivement l'influence de l'origine de ces éléments sur la partition soluble-insoluble. Nous avons alors calculé (tableau 20) la solubilité des éléments choisis par rapport à la partie non marine.

### **a) Le magnésium**

La solubilité du magnésium non marin varie entre 15% (P386) et 95% (P186 et P686). On constate que la part de magnésium insoluble dans l'eau de pluie augmente quand le pH de la pluie augmente; or cette variation de pH est fortement corrélée à l'origine des masses d'air précipitantes, et à la proportion de magnésium



crustal, les pH étant les plus élevés pour des pluies issues de masses d'air en provenance des zones arides nord-africaines et riches en éléments crustaux. Par ailleurs, les fortes valeurs de solubilité du magnésium (P186, P586, P686 et P786) sont toutes obtenues pour des facteurs d'enrichissement crustaux élevés, entachés aussi d'une grande incertitude (tableaux 14a et 14b). La forte solubilité du magnésium mesurée dans ces cas peut donc avoir comme origine une mauvaise estimation de la part marine de cet élément, augmentant dans de grandes proportions l'incertitude sur sa part crustale.

	P_85	P1_86	P2_86	P3_86	P4_86	P5_86	P6_86	P7_86	P1_87	P2_87	P3_87	P4_87	P5_87
	1985	1986							1987				
Date	22/10	22/03	07/04	08/04	08/04	09/04	09/04	18/04	22/10	22/10	29/10	29/10	29/10
pH		4.03	6.88	6.55	5.76	4.61	4.39		6.3	6.08	5.84	4.94	4.63
<b>Na</b>	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
<b>Mg</b>	38%	95%	22%	15%	46%	89%	95%	81%	28%	36%	69%	57%	52%
<b>S</b>	---	99%	99%	98%	99%	100%	100%	---	99%	98%	99%	100%	100%
<b>Cl</b>	---	99%	100%	100%	100%	100%	100%	---	98%	98%	95%	99%	99%
<b>K</b>	93%	92%	29%	13%	35%	226%	-7%	98%	96%	98%	97%	93%	99%
<b>Ca</b>	86%	97%	91%	84%	92%	---	12%	100%	95%	---	95%	98%	97%

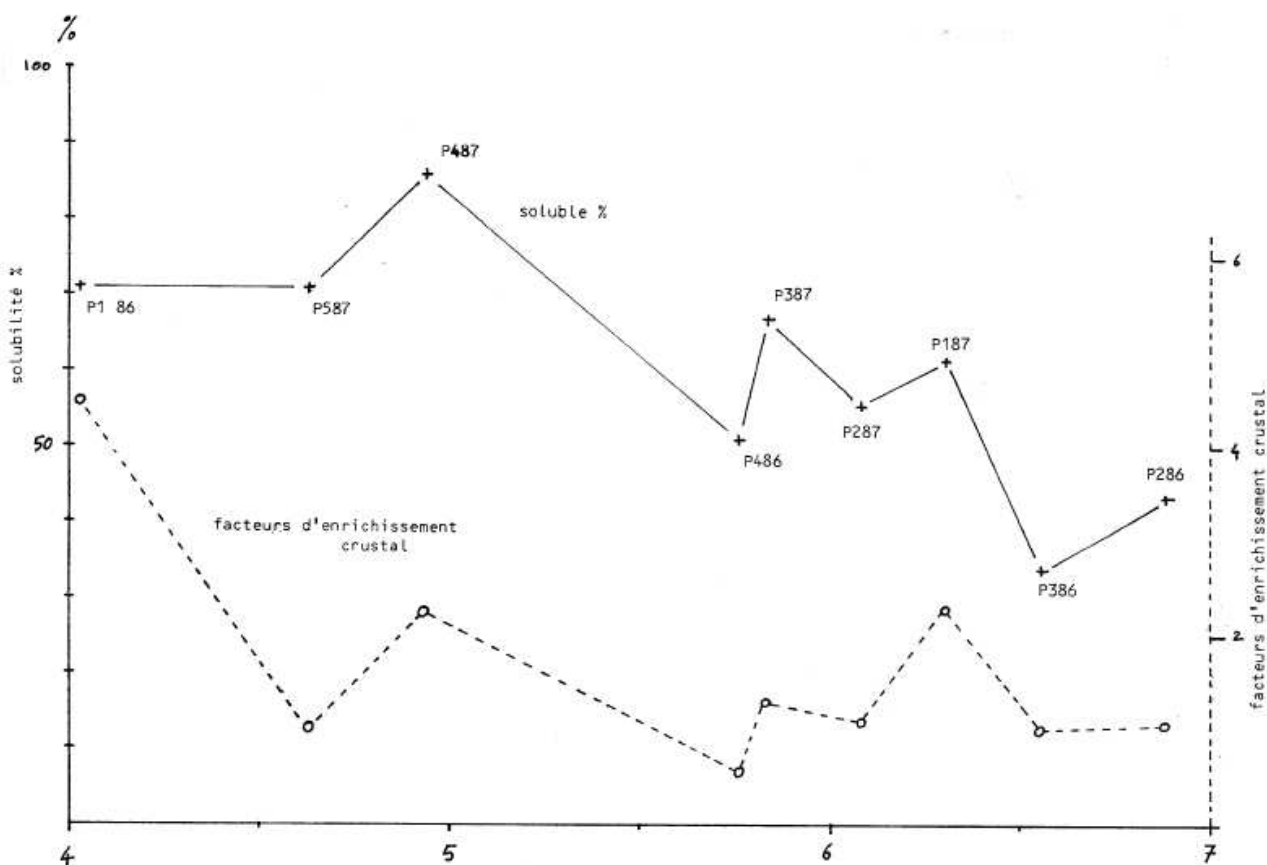
**Tableau 20:** Solubilité de la part non marine de quelques éléments (part marine toujours soluble).

#### b) Le potassium

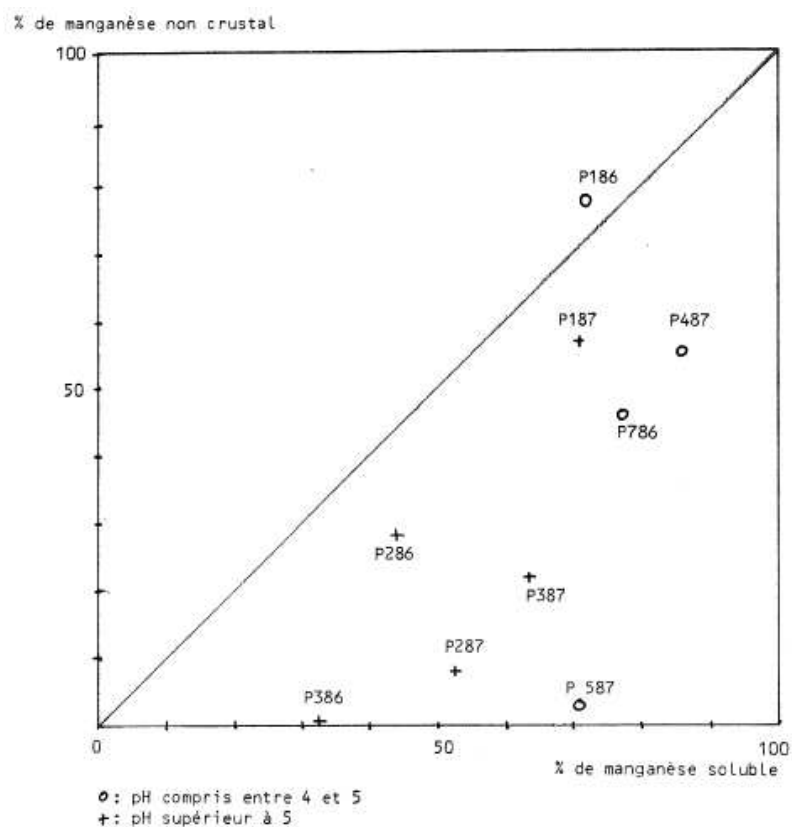
Le potassium non marin ne semble pas obéir à des mécanismes aussi simples que le magnésium. En effet, si P286, P386 et P486 montrent une faible solubilité du potassium, il n'en est pas de même pour la série P187 à P587, où sa solubilité est très élevée, tout en ayant un facteur d'enrichissement crustal voisin de 1, voire inférieur. Il semblerait donc que la solubilité du potassium dépende largement du minéral dans lequel il se trouve inclus, sans que nous puissions maintenant aller plus loin dans cette interprétation.

#### c) Le phosphore

Le phosphore possède également une origine mixte, mais contrairement aux deux précédents éléments étudiés, les sources de phosphore atmosphérique sont essentiellement crustales et de pollution, comme en attestent les facteurs d'enrichissement marins

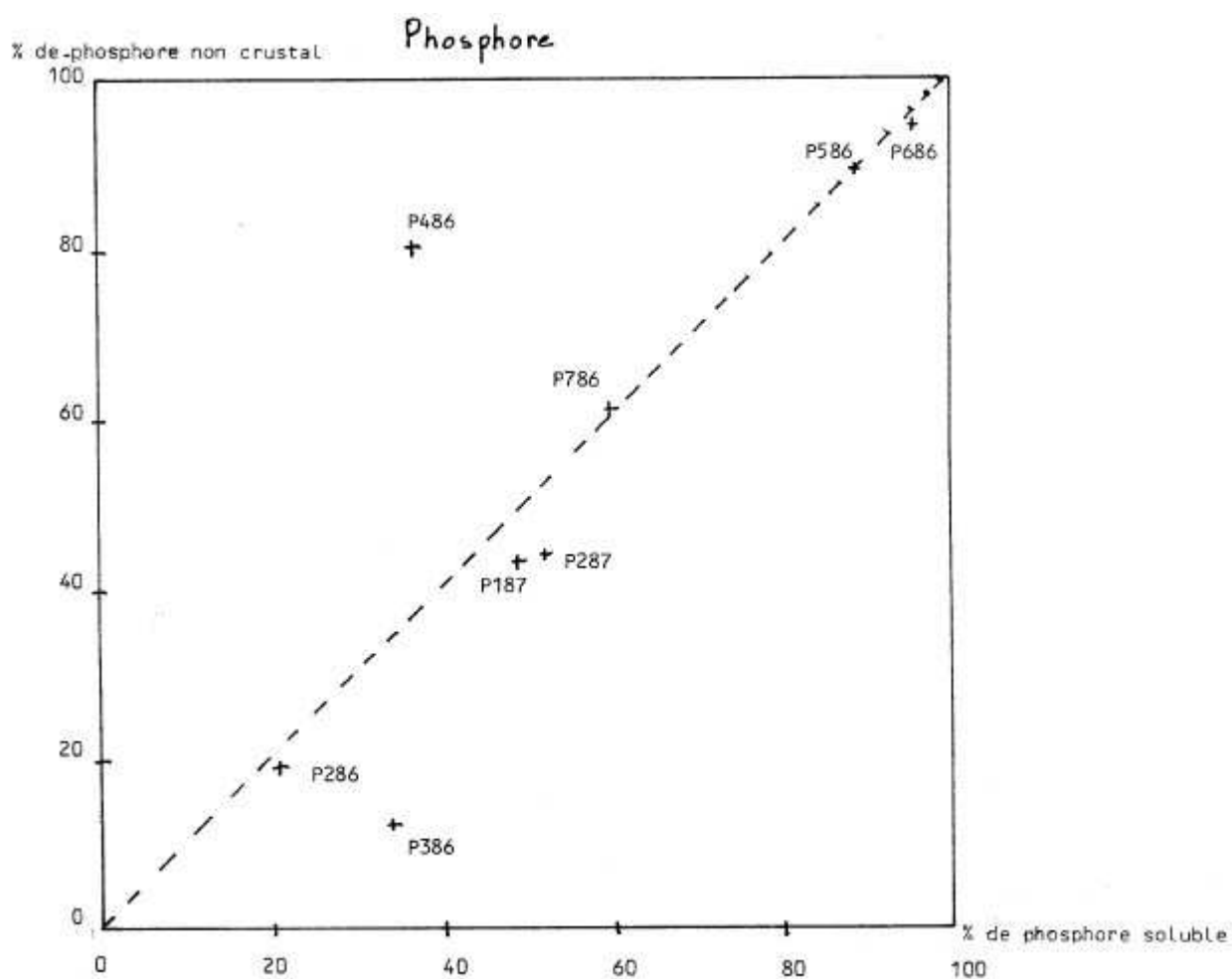


**Figure 25:** pourcentage de manganèse soluble en fonction du pH des pluies. Facteurs d'enrichissement crustal des pluies en fonction du pH.



**Figure 26:** pourcentage du manganèse non crustal (manganèse en excès) en fonction du pourcentage de manganèse soluble.

et crustaux. Les pluies à large dominante crustale et à pH non acide comme P286, P386, P187 et P287 ont un facteur d'enrichissement crustal compris entre 1 et 2 et un phosphore peu soluble, et les autres un facteur d'enrichissement largement supérieur et un phosphore plus soluble (mises à part les pluies P387 à P587 qui sont en dessous du seuil d'analyse du phosphore soluble). Il peut alors être intéressant de comparer la part de phosphore insoluble à la part de phosphore crustal dans les pluies, ainsi que l'évolution de la solubilité du phosphore en fonction du pH.



**Figure 24:** pourcentage du phosphore non cristallin (phosphore en excès) en fonction du pourcentage de phosphore soluble.

Sur la figure 20, nous pouvons constater la décroissance de solubilité du phosphore en fonction de l'accroissement du pH, sans plus d'information. Nous avons alors reporté sur la figure 24 la fraction de phosphore non cristallin (donc de pollution) en fonction

de la fraction de phosphore soluble. Il apparaît sur cette figure une très nette corrélation entre ces deux fractions, séparant nettement un phosphore très soluble de pollution et un phosphore peu soluble, en général d'origine crustale. Le premier phosphore peut se trouver inclus dans de petites particules, ou éventuellement à leur surface lors d'une condensation d'une forme gazeuse du phosphore (par exemple une phosphine s'oxydant en phosphate en condensant sur une particule). A l'opposé, le phosphore crustal se trouve inclus à l'intérieur de particules crustales plus grosses et très peu solubles.

### **3/ Solubilité du manganèse:**

Nous disposons malheureusement de peu d'arguments quantitatifs pour étudier la solubilité du manganèse dans nos pluies. Nous pouvons cependant comparer cet élément avec le phosphore, tous les deux ayant en commun leurs sources mixtes, à la fois crustale et anthropique. Ainsi, nous avons porté sur la figure 25 les variations de solubilité du manganèse en fonction du pH. L'examen de cette seule variation montre une décroissance de cette solubilité lorsque le pH augmente. On peut constater également une très forte corrélation entre cette courbe et la courbe des facteurs d'enrichissement crustaux en manganèse. Ainsi, la comparaison de ces deux courbes nous permet d'expliquer les importantes variations de solubilité du manganèse constatées dans un même domaine de pH par une forte influence de l'origine du manganèse sur sa solubilité.

La figure 26 montre la proportion de manganèse soluble en fonction de la proportion de manganèse non crustal. Il est clair, dans ce cas, que tout le manganèse non crustal paraît soluble, alors que seulement une plus faible partie du manganèse crustal l'est. Cette partie insoluble pouvant être, soit du manganèse inclus dans un réseau cristallin d'alumino-silicate, soit un dépôt de dioxyde  $MnO_2$  à la surface de particules solides en suspension (Jenne, 1968).

Cette conclusion sur la source anthropique est toutefois contraire aux résultats expérimentaux de Williams et al. (1988) donnant moins de 15% de manganèse de pollution soluble à pH=4.

Cependant, il faut considérer, d'une part, que les concentrations utilisées dans la simulation de laboratoire sont bien supérieures à celles observées dans les pluies en Corse, et, d'autre part, que cette expérience s'est faite avec des échantillons sélectionnés de cendres, pas forcément représentatifs de l'aérosol de pollution moyen.

#### **4/ Solubilité de l'aluminium, du silicium et du fer:**

##### **a) Le silicium**

Le silicium est soluble, dans nos échantillons, dans des proportions variant de 4% à 60%, sous la forme d'acide silicique  $\text{Si(OH)}_4$ . Sa concentration en solution est toujours comprise, à deux exceptions près (P85 et P587), entre  $1,6 \cdot 10^{-6}$  et  $6,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ . La littérature (J. Wyart, in Pascal) donne une solubilité moyenne de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  pour la silice amorphe, et de  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  pour le quartz, en signalant des vitesses de dissolution très lentes. Pourtant, des études cinétiques d'altération de roches ont montré l'existence à la surface des minéraux d'une couche très altérée prompte à passer rapidement en solution (Berner et Holdren, 1979). Cependant le fort pourcentage de silice dissoute suggère, dans certains cas, une altération plus profonde des solides en suspension dans l'eau de pluie par une dissolution incongruente d'un argile, car les rapports Si/Al ne sont pas conservés entre les phases aqueuse et solide (voir **b** sur l'aluminium).

##### **b) L'aluminium et le fer**

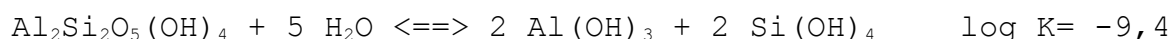
Comme nous l'avons vu dans un paragraphe précédent traitant des équilibres de solubilité, l'aluminium semble être à peu près partout en équilibre avec son hydroxyde  $\alpha.\text{Al(OH)}_3$  (ou une forme moins cristallisée, ce qui peut expliquer certaines sursaturations). Pour les pluies à pH suffisant, nous observons un même équilibre entre le fer dissous et l'hydroxyde amorphe  $\text{am.Fe(OH)}_3$ .

Ces équilibres n'existent, par définition, que s'il y a un échange permanent entre la phase solide d'hydroxyde et la solution. Cette

situation n'est possible que si les hydroxydes concernés forment des particules ou bien si ceux-ci sont déposés à la surface de particules préexistantes, ce dernier cas étant d'ailleurs thermodynamiquement plus favorable.

Nous pouvons alors interpréter plus finement la courbe de solubilité du fer (figure 21). Les droites de la goethite, aussi bien amorphe que cristalline  $\alpha$ , sont très stables, et ne permettent jamais la dissolution directe de fer III, même à des pH très acides de 2 ou 3. La présence d'hydroxydes amorphes en surface des particules ne peut s'expliquer que par la dissolution de fer II, oxydé par la suite en fer III qui précipite sur les particules sous forme d'hydroxyde; ce fer II peut provenir d'argiles qui s'entoureraient ainsi d'hydroxyde amorphe de fer. On peut ensuite raisonnablement penser que les échantillons qui se trouvent au-dessus de la droite d'équilibre Fe dissous/hydroxyde, et qui sont donc en sous-saturation de fer, ne possèdent plus de phase am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , entièrement dissoute dans la pluie. Le pourcentage de fer soluble dans ces pluies, qui s'étale de 13,5% à 17,6%, peut fournir une bonne image de la quantité moyenne d'hydroxyde ferrique qui recouvre une particule d'argile d'un aérosol (nous n'avons tenu compte ni de P287, ni de P387).

L'équilibre entre l'aluminium et son hydroxyde suggère également très fortement la présence de cet hydroxyde à la surface des particules solides. L'un des modes, sans doute le plus simple, de formation de cette couche pourrait être la dissolution incongruente d'une argile, expliquant également un rapport Si/Al dans la solution très supérieur à celui mesuré dans les insolubles. Nous citerons en exemple la transformation de kaolinite en gibbsite (Stumm et Morgan, 1981):



La constante d'équilibre donne d'ailleurs directement la concentration maximale en silicium dissous:  $\text{pSi} = 4,7$ ; cette valeur est inférieure aux quantités mesurées et autorise donc cette transformation dans les pluies que nous avons

échantillonnées.

L'enrichissement de la surface en aluminium a par ailleurs été directement observé par Berner et Holdren (1979) lors d'une étude de la surface de feldspaths provenant de sols divers.

## **5/ Le cuivre, le zinc et le plomb:**

### **a) Le zinc et le plomb**

La similitude des courbes expérimentales de solubilité du zinc et du plomb dans les pluies corses avec les courbes de laboratoire, ainsi que leur comportement décrit par Niffeler et al. (1984) et, pour le zinc, par White et Driscoll (1987), donnent de forts arguments pour accepter cette description de la partition soluble-insoluble de ces éléments. D'un autre côté, les facteurs d'enrichissement crustal en zinc et en plomb excluent leur inclusion dans des matrices minérales, même pour les pluies de pH les plus élevés. Il n'y a donc pas d'artefact supplémentaire venant biaiser les phénomènes mis en évidence pour ces deux métaux.

### **b) le cuivre**

Le cas du cuivre doit être un peu plus nuancé. D'une part nous ne possédons pas de pluies à pH suffisamment acide pour s'attendre à une mise en solution totale, et, d'autre part, les facteurs d'enrichissement calculés pour ce métal sont moins élevés que pour le zinc et le plomb (souvent  $<2$  pour le facteur d'enrichissement crustal). Nous ne pouvons donc décrire son comportement que par la similitude de ses propriétés d'absorption avec celles du zinc et du plomb, ainsi qu'en utilisant les données expérimentales de la littérature traitant du comportement de cet élément dans des milieux naturels divers (Jenne, 1968; Long et Angino, 1977).

### **III) CONCLUSION SUR LA SOLUBILITE DES ELEMENTS:**

Nous pouvons maintenant essayer de tirer des conclusions plus générales sur l'étude de la partition soluble/insoluble des éléments.

Il apparaît tout d'abord clairement que les composantes marine et de pollution sont dans tous les cas très solubles, contrairement aux composantes crustales beaucoup moins solubles. Cette situation s'accompagne d'une augmentation générale de la solubilité lorsque le pH des pluies diminue, en bon accord avec les études cinétiques théoriques (Stumm et al., 1985) et expérimentales (Holdren et Speyer, 1985a) d'altération de minéraux sous l'action des eaux naturelles.

Nous avons bien montré l'importance de la provenance de l'élément au sujet de sa solubilité, à la fois pour des éléments ayant une source crustale et marine comme le magnésium et le potassium, et pour ceux ayant une source crustale et de pollution comme le phosphore et le manganèse. Pour ces quatre éléments, on observe nettement une diminution importante de la solubilité lorsque la part crustale augmente.

En revanche, les éléments à source unique, et en partie insolubles, tels que l'aluminium, le fer, le cuivre, le zinc et le plomb, participent, eux, à des équilibres. Cette dernière remarque doit être nuancée, dans le cas du fer et de l'aluminium, par la présence de deux sources très liée entre elles, la première, qui participe aux équilibres, étant la couche d'hydroxydes en surface des particules, et la deuxième, sans doute totalement insoluble à l'échelle de temps de la pluie, étant l'élément prisonnier de la matrice cristalline des minéraux.

De plus, la littérature insiste toujours sur la très forte influence de l'état de surface des minéraux ainsi attaqués, sur leur vitesse de solubilisation (Holdren et Speyer, 1985b; Lasaga, 1984; Blum et Lasaga., 1988; Grandstaff, 1978). Nous pouvons donc prévoir une certaine influence de l'historique du grain de matière capté par la goutte de pluie sur son devenir au cours de la précipitation.



## **CONCLUSION**

Les résultats obtenus dans ce travail nous ont permis d'apporter, au sujet des pluies, des éléments de réponse au problème de la partition soluble/insoluble d'un certain nombre d'éléments choisis pour leur intérêt biogéochimique. L'interprétation des données obtenues nous a également permis d'effectuer une investigation sur la structure de l'aérosol, celui-ci étant à l'origine de la matière dissoute. Nous avons pour cela utilisé le raisonnement chimique comme une sonde de surface de cette matière.

La goutte d'eau constitue un système libre d'évoluer lorsqu'il va se diluer dans le milieu récepteur (sol, océan par exemple). Par conséquent, la simple connaissance de la phase (dissoute ou insoluble) dans laquelle se trouve l'élément n'est pas suffisante pour pouvoir en prédire le devenir dans le milieu récepteur, car elle ne donne qu'un point de vue statique des phénomènes physico-chimiques impliqués dans les processus de dissolution. En effet, bien qu'insoluble dans la goutte d'eau de pluie, la matière qui se trouve localisée à la surface des particules sous une forme échangeable (précipité d'hydroxyde, adsorption, etc...), peut être capable de réagir chimiquement ou biologiquement de la même façon et à la même vitesse que sa fraction en solution, à condition que le milieu récepteur ait les capacités chimiques de la mobiliser. Plus que sa solubilité, c'est donc sa labilité qui contrôle le devenir géochimique d'un élément dans le milieu récepteur.

Cette situation est parfaitement illustrée dans le cas des équilibres d'adsorption/désorption du cuivre, du zinc et du plomb, où ces réactions s'équilibrent à des échelles de temps de l'ordre de l'heure. C'est donc uniquement le milieu récepteur qui fixera le devenir de ces éléments. Pour le milieu marin, il est alors possible d'effectuer les calculs de solubilité de ces trois métaux, en ne considérant que la masse totale apportée et en appliquant à cette quantité les constantes d'équilibre d'adsorption et de complexation propres à ce milieu. Il en sera de même pour l'étude de l'impact de ces pluies sur le sol, où un sol acide et riche en acides humiques complexants peut être capable de solubiliser rapidement tous ces métaux, quelle que soit leur partition dans l'eau de pluie. En revanche, l'impact de telles

pluies sur des feuilles d'arbre, qui ne possèdent pas de pouvoir tampon, dépendra très fortement de la solubilité des métaux dans l'eau de pluie.

La situation est voisine pour le fer où il conviendrait de confirmer la fourchette de 13% à 17% d'hydroxyde de fer présent sous forme de "coating" des argiles, et aussi d'essayer de calculer ces variations.

Cependant, une telle étude porte sur un nombre d'échantillons trop restreint pour revêtir un caractère définitif. Les conclusions que nous avons portées sur le cuivre, le zinc et le plomb, montrent que leur partition dans les pluies n'a aucune influence sur leur partition dans le milieu récepteur. Il faut cependant continuer à étudier cette partition pour pouvoir établir cette démonstration de manière beaucoup plus sûre, c'est-à-dire sur un nombre beaucoup plus grand d'échantillons.

Dans cette optique, nous avons mené une étude à travers l'Océan Atlantique en octobre-novembre 1988, à bord du navire polaire allemand Polarstern, lors de son voyage annuel de ralliement de l'Antarctique. La plus grande pureté de l'air au milieu de l'Atlantique peut nous amener à observer des phénomènes différents de ceux observés en Méditerranée, et qui, nous l'espérons, contribueront à une meilleure connaissance des mécanismes mis en jeu lors de la solubilisation des minéraux par les pluies.

D'un autre côté, les moyens mis en place jusqu'à présent ne nous paraissent pas suffisants pour porter très loin encore la finesse de notre interprétation. D'une part, la collecte et l'analyse de l'échantillon sont trop éloignées dans le temps pour permettre d'obtenir une image exacte de la spéciation des éléments choisis, et en particulier de leur degré d'oxydation. Pour cela, il serait nécessaire de séparer et d'analyser immédiatement au moment de la collecte, le ferII et le ferIII par exemple, ou le manganèseII et le manganèseIV (chromatographie cationique par exemple). D'autre part, il conviendrait d'utiliser, aussi bien sur l'aérosol que sur les insolubles des pluies, des méthodes d'analyse de surface (microscopie électronique, sonde ionique, ESCA par exemple) afin de mieux connaître cette zone critique dans les réactions de

partition soluble/insoluble. Ces méthodes s'appuyant sur l'analyse individuelle de particules présentent cependant l'inconvénient de n'être que très peu représentatives du comportement d'ensemble de la matière dans une pluie.

Enfin, nous avons également négligé les problèmes liés à la présence éventuelle de matériel organique dans la goutte d'eau de pluie. Cette approximation semble être justifiée jusqu'au niveau des interprétations des processus de partition que nous avons données dans les pluies récoltées. Il est cependant hautement probable que dans des zones riches en forêts (par exemple en Guyane), des complexants organiques exercent une action sensible sur la chimie des solutions. Il nous faudra donc nous donner les moyens d'en connaître la nature et les concentrations (chromatographie par exemple).

Au delà des mesures sur le terrain et de leur interprétation, nous avons trouvé dans la littérature de nombreuses indications sur le comportement en laboratoire de substances solides lorsque celles-ci sont en contact avec des eaux semblables à des eaux naturelles. Nous n'avons cependant pas toujours pu trouver toutes les données quantitatives nécessaires aux différents calculs, notamment en ce qui concerne le manganèse. De la même façon, il serait profitable d'étudier, par des expériences de simulation de laboratoire, la dégradation, sous l'action de l'eau, de sols prélevés dans les zones-sources, principalement les zones sahariennes, afin de pouvoir en confronter les résultats à ceux obtenus sur le terrain. Le dernier aspect ayant sa place dans les perspectives ouvertes par ce travail concerne l'action catalytique de métaux traces, soit dissous, soit en surface de particules solides, au cours de réactions d'oxydo-réduction. Nous pouvons citer, par exemple, l'action du fer et du manganèse dans l'oxydation du dioxyde de soufre en acide sulfurique.

Nous terminerons en indiquant que nous ne considérons ce travail que comme un commencement.



## **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- Aloupogiannis P.; **Etude théorique et expérimentale des effets de matrice en analyse par émission de rayons X induite par particules chargées (PIXE).**, Université Paris 7: Thèse de Doctorat en Sciences, 217 pages, mars 1988.
- Anderson M.A. et Morel F.M.; **Growth limitation of a coastal diatom by low zinc ion activity**, Nature, **276**, 71-71, novembre 1978.
- Andreae M.D.; **The ocean as a source of atmospheric sulfur compounds.**, D. Reidel Publishing Company, P. Buat-Ménard Ed.: The role of air-sea exchange in geochemical cycling., 331-362, 1986.
- Arimoto R., Duce R.A., Ray B.J. et Unni C.K.; **Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll: 2. Transport to the Ocean by wet and dry deposition.**, J. Geophys. Res., **90** n°D1, 2391-2408, février 1985.
- Artz R., Pielke R.A. et Galloway J; **Comparison of the ARL/ATAD constant level and the NCAR isentropic trajectory analyses for selected case studies**, Atms. Environ., **19**, 47-63, 1985.
- Atkins P.W.; **Chimie physique**, 1980.
- Barrie L.A.; **Scavenging ratios, wet deposition and in-cloud oxidation: An application to the oxides of sulfur and nitrogen.**, J. Geophys. Res., **90** n°D3, 5789-5799, juin 1985.
- Barrie L.A. et Schemenauer; **Wet deposition of heavy metals**, NATO: Advanced Research Workshop on the control and fate of Atmospheric Heavy Metals. Oslo (Norway), 12-16 septembre 1988.
- Benjamin M.M. et Leckie J.O.; **Conceptual model for metal-ligand-surface interactions during adsorption**, Environ. Sci. Technol., **15** n°19, 1050-1057, septembre 1981.
- Bergametti G.; **Apport de matière par voie atmosphérique à la Méditerranée occidentale: aspects géochimiques et météorologiques.**, Université Paris 7: Thèse d'état, 296 pages, octobre 1987.
- Bergametti G., Buat-Ménard P. et Martin D.; **Trace metals in the Mediterranean atmosphere.**, Air Pollution Research Report 14: "Field measurements and their interpretation"; S. Beilke J. Morelli and G. Angeletti Ed., 88-95, mai 1988.
- Bergametti G., Dutot A.L., Buat-Ménard P., Losno R. et Remoudaki E.; **Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the Northwestern Mediterranean.**, Tellus, à paraître, 1989.
- Berner R.A. et Holdren G.R.; **Mechanism of feldspar weathering. II) Observations of feldspar from soils.**, Geochim. and Cosmochim. Acta,

**43**, 1173-1186, 1979.

- Berresheim H. et Jaeschke; **Schwermetalle im Niederschlag über dem Nördlichen und Südlichen Atlantik**, Atomspektrometrische Spurenanalytik, 305-313, 1982.
- Blanchard D.C.; **The production, distribution, and bacterial enrichment of the Sea-Salt Aerosol.**, NATO: Asi serie C n°108. Air sea exchange of gas and particles. P.S. Liss and W.G.N. Slinn Ed., **108**, 407-454, 1983.
- Blum A. et Lasaga A.; **Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals**, Nature, **331**, 431-433, février 1988.
- Boutron C.; **Past and present day tropospheric fallout fluxes of Pb, Cd, Cu, Zn and Ag in Antarctica and Greenland.**, Geophys. Res. Lett., **6** n°3, 159-162, 1979.
- Boutron C., Leclerc M. et Risler N.; **Atmospheric trace elements in Antarctic prehistoric ice collected at a coastal ablation area.**, Atmos. Environ., **18** n°9, 1947-1953, 1984.
- Bowen H.J.M.; **Trace elements in biochemistry.**, Academic Press: New-York, 1966.
- Bremond M.P.; **Contribution à l'étude du carbone suie dans l'atmosphère: aspects méthodologiques et géochimiques.**, Université Paris 7: thèse de doctorat, 170p, 1989.
- Brewer P.; **Minor elements in seawater**, 2nd ed., Academic, New-York: J.P. Riley and G. Skirrow Ed., vol **1**, 415-496, 1975.
- Buat-Ménard P. et Duce R.A.; **Precipitation scavenging of aerosols particles over remote marine regions.**, Nature, **321**, 508-510, 1986.
- Cambray R.S., Jefferies D.F. et Topping G.; **An estimate of the input of atmospheric trace elements into the North-Sea and the Clyde-Sea (72-73).**, U.K. Atom. Energy Author, HMSO London: Publication n° AERE-R7733, 30 pages, 1975.
- Chan W.H., Lusic M.A. et Stevens R.D.S.; **A precipitation sampler intercomparaison.**, Water, Air and Soil Pollution, **23**, 1-13, 1984.
- Davis J.A., James R.D., Leckie J.O.; **Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I) computation of electrical double layer properties in simple electrolytes.**, J. of Colloid and Interface Sci., **63** n°3, 480-499, mars 1978.
- Davis J.A. et Leckie J.O.; **Surface ionisation and complexation at the oxide/water interface. II) Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions.**, J. of Colloid and Interface Sci., **67** n°1, 90-107, octobre 1978.



- Driscoll C.T. et Newton R.M.; **Chemical characteristics of Adirondack lakes**, Environ. Sci. Technol., 19 n°11, 1018-1024, 1985.
- Dulac F.; **Dynamique du transport et des retombées d'aérosols métalliques en Méditerranée occidentale.**, Université Paris 7: Thèse de doctorat, 1986.
- Elichegaray C., Dutot A., Grubis B., Vié-le-Sage R.; **Dosage par fluorescence X d'aérosols atmosphériques.**, Analusis, 9 n°10, 1981.
- Feinberg M. et Ducauze C.; **Exprimer le résultat d'une analyse: une approche statistique et informatique.**, Analysis, 12 n°1, 26-31, 1984.
- Galloway J.N., Likens G.E., Keene W.C. et Miller J.M.; **The composition of precipitations in remote areas of the world.**, J. Geophys. Res., 87, 8771-8786, 1982.
- Galloway J.N., Thornton J.D., Norton S.A. et Volchok H.L.; **Trace metals in atmospheric deposition: a review and assessment.**, Atmos. Environ., 16 n°7, 1677-1700, 1982.
- Garrels R.M. et Christ C.L.; **Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses.**, Gauthier Villars, Paris: Collection Monographies de chimie minérale, 1967.
- Gatz D.F.; **Scavenging ration measurements in METROMEX.**, ERDA Symposium series 41, R.W. Beadle and R.G. Semonin Ed.: CONF 741003 Springfield, 71-87, 1974.
- Gilfrich J.V. et Birks L.S.; **Estimation of detection limits in X-ray fluorescence.**, Anal. Chem., 56, 77-79, 1984.
- Goldschmidt V.M.; **Geochemistry**, Oxford University Press, MUIR ed.: The international series of monographs on physics. 2nd ed., 1958.
- Gomes L.; **Fractionnement géochimique et minéralogique à l'interface sol-atmosphère lors de la mobilisation de poussières désertiques: Implications sur les conditions de soulèvement.**, Université Paris 7: Thèse de Doctorat, (à soutenir) 1989.
- Gran G.; **Determination of the equivalence point in potentioetric titrations. Part II.**, The Analyst, 77, 661-671, novembre 1952.
- Granat L.; **On the relation between pH and the chemical composition in atmospheric precipitation.**, Tellus, 6, 550-560, 1972.
- Grandstaff D.E.; **Changes in surface area and morphology and the mecanism of forsteite dissolution.**, Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 1899-1901, 1978.
- Hardy J.T. et Crecelius E.A.; **Is atmospheric particulate matter inhibiting marine primary productivity?**, Environ. Sci. Technol., 15

n°9, 1103-1105, septembre 1981.

- Hem J.D.; **Aluminium species in water.**, American Chemical Society: Traces Inorganic in water. Advances in Chemistry Series n°73, **73**, 1968.
- Hohl H. et Stumm W.; **Interaction of Pb<sup>2+</sup> with hydrous gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**, J. of Colloid and Interface Sci., **55** n°2, 281-288, mai 1976.
- Holdren G.R. et Speyer P.M.; **pH dependent changes in the rates and stoichiometry of dissolution of an alkali feldspar at room temperature.**, American Journal of Science, **285**, 994-1026, décembre 1985a.
- Holdren G.R. et Speyer P.M.; **Reaction rate - Surface area relationships during the early stages of weathering. I) Initial observations.**, Geochim. Cosmochim. Acta, **49**, 675-681, 1985b.
- Imbard M.; **Trajectoires: transport à longue distance.**, Météorologie Nationale: note CETI Paris, 1983.
- Jaffrezo J.L.; **Etude du lessivage des aérosols atmosphériques par les précipitations.**, Université Paris 7: Thèse de Doctorat, décembre 1987.
- Jaffrezo J.L. et Colin J.L.; **Study of aerosol scavenging by precipitation from an episode of Saharan dust input collected sequentially in Paris**, Air Pollution Research Report 14: "Field measurements and their interpretation"; S. Beilke J. Morelli and G. Angeletti Ed., 317-324, mai 1988.
- Jenne E.A.; **Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: The significant role of hydrous Mn and Fe oxides.**, American Chemical Society: Trace Inorganics in Water. Advances in chemistry series n°73, **73**, 1968.
- Jickells T.D., Knap A.H. et Church T.M.; **Trace metals in Bermuda rainwater.**, J. Geophys. Res., **89** n°D1, 1423-1428, février 1984.
- Lameyre J.; **Roches et minéraux.**, Doin ed., Paris: Matériaux de la terre et témoins de son histoire, 350 pages, 1986.
- Lasaga A.C.; **Chemical kinetics of water-rock interactions.**, J. Geophys. Res., **89** n°B6, 4009-4025, juin 1984.
- Liljestrand H.M. et Morgan J.J.; **Chemical composition of acid precipitation in Pasadena, Calif.**, Environ. Sci. Technol., **12** n°12, 1271-1273, novembre 1978.
- Liss P.S.; **Gas transfert: Experiments and Geochemical Implication.**, NATO: Asi serie C n°108. Air sea exchange of gas and particles. P.S. Liss and W.G.N. Slinn Ed., **108**, 241-298, 1983.

- Long D.T. et Angino E.E.; **Chemical speciation of Cd, Cu, Pb and Zn in mixed freshwater, seawater and brine solutions.**, Geochim. Cosmochim. Acta, **44**, 1183-1191, 1977.
- Lorenc A., Rutherford I. et Larsen G.; **The E.C.M.W.F. analysis and data assimilation scale analysis of mass and wind fields.**, ECMWF technical report n°6: Reading (England), 1977.
- Losno R., Bergametti G. et Buat-Ménard P.; **Zinc partitionning in Mediterranean rainwater.**, Geophys. Res. Lett., **15** n°12, 1398-1392, novembre 1988.
- Losno R., Bergametti G. et Mouvrier G.; **Determination of optimal conditions for atmospheric aerosol analyses by X-Ray fluorescence.**, Environ. Technol. Lett., **8**, 77-86, février 1987.
- Loÿe-Pilot M.D., Martin J.M. et Morelli J.; **Saharan dust: influence on the rain acidity and significance for atmospheric input to mediterranean.**, Nature, **321**, 427-428, 1986.
- Meites L.; **Handbook of Analytical Chemistry**, Mc Graw-Hill, 1963.
- Martin D., Mithieux C. et Strauss B.; **On the use of the synoptic vertical wind component in a transport trajectory model.**, Atmos. Environ., **21**, 45-52, 1987.
- Martin J.H. et Fitzwater S.E.; **Iron deficiency limits phytoplankton growth in the North-East Pacific Subarctic.**, Nature, **331**, 341-343, janvier 1988.
- Mason B.; **Principles of geochemistry**, 3rd edition., J. Willey and sons Ed.: New-York, 1966.
- Moore R.M., Milley J.E. et Chatt A.; **The potential for biological mobilization of trace elements from aeolian dust in the ocean and its importance in the case of iron.**, Oceanologica Acta, **7** n°2, 221-228, 1984.
- Morrison I.R. et Wilson A.L.; **The absorptiometric determination of silicon in water**, Analyst, **88**, 1963.
- Murphy J. et Riley J.P.; **A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters.**, Analitica Chimica Acta, **27**, 31-36, 1962.
- N'Guyen B.C., Bergeret C. et Lambert G.; **Exchange Rates of dimethyl sulfide between ocean and atmosphere.**, D.Reidel Publishing Company, W. Brutsaert and G.H. Jirka Ed.: Gas transfer at water surfaces., 539-545, 1984.
- Nyffeler U.P., Li Y.H. et Santschi P.H.; **A kinetic approach to describe trace-element distribution between particles and solution in**

- natural aquatic systems., Geochim. Cosmochim. Acta, **48**, 1513-1522, 1984.
- Pacyna J.M.; **Estimations of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe.**, Atmos. Environ., **18**, 41-50, 1984.
- Pascal P.; **Nouveau traité de Chimie Minérale.**, Masson et Cie.
- Rahn K.A.; **Silicon and aluminium in atmospheric aerosols: Crust-Air fractionation?**, Atmos. Environ., **10**, 597-601, 1976 a.
- Rahn K.A.; **The Chemical composition of the atmospheric aerosol.**, University of Rhode Island: Technical report, 1976 b.
- Rognon P., Coudé-Gaussen G., Bergametti G. et Gomes L.; **Relationships between the characteristics of soils, the wind energy and dust near the ground in the Western Sandsea (N.W. Sahara).**, NATO: ASI series. Paleoclimatology and paleometeorology: modern and past patterns of global atmospheric transport, 1988.
- Ross H.B.; **Trace Metals in the Atmosphere**, University of Stockolm: Doctor's Degree in Chemical Meteorology, 1986.
- Ross H.B.; **The Importance of Reducing sample contamination in routine monitoring of trace metals in atmospheric precipitation.**, Atmos. Environ., 401-405, 1986.
- Ross H.B.; **Trace metals in precipitation in Sweden.**, Water, Air and Soil Pollution, **36**, 349-363, décembre 1987.
- Schindler P.W.; **Heterogeneous equilibria involving oxydes, hydroxydes, carbonates and hydroxy carbonates.**, Advances in chemistry series 67, American Chemical Society, Washington D.C.: Equilibrium concept in Natural Water Systems, 196-221, 1967.
- Schindler D.W.; **Effect of acid rain on freshwater ecosystems.**, Sciences, **239**, 149-157, janvier 1988.
- Schultz M.F., Benjamin M.M. et Fergusson J.F.; **Adsorption and desorption of metals on ferrihydrite: reversibility of the reaction and sorption properties of the regenerated solid.**, Environ. Sci. Technol., **21**, 863-869, septembre 1987.
- Semb A.; **Sulfur emissions in Europe.**, Atmos. Environ., **12**, 455-460, 1978.
- Sequeira R.; **On the solubility of some natural minerals in atmospheric precipitations.**, Atmos. Environ., **22** n°2, 369-374, 1988.
- Settle D.M. et Patterson C.C.; **Magnitudes and sources of precipitation and dry deposition fluxes of industrial and natural leads to the North Pacific at Enawetak**, J. Geophys. Res., **87**, 8857-8869, 1982.

- Slinn W.G.N.; **Air to sea transfert of particles.**, NATO: Asi serie C n°108. Air sea exchange of gas and particles. P.S. Liss and W.G.N. Slinn Ed., **108**, 299-405, 1983.
- Stumm W. et Morgan J.J.; **Aquatic Chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural water.** 2nd Ed., John Wiley and sons, 780p, 1981.
- Stumm W., Furrer G., Wieland E. et Zinder B.; **The effects of complex-forming ligands on the dissolution of oxides and aluminosilicates.**, Reidel Dordrecht: The chemistry of weathering; Drever J.I. Ed., 55-74, 1985.
- Taylor S.R.; **Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table.**, Geochim. Cosmochim. Acta, **28**, 1273-1285, 1964.
- Tole M.P., Lasaga A.C., Pantano C. et White W.B.; **The kinetics of dissolution of nepheline (NaAlSiO<sub>4</sub>).**, Geochim. Cosmochim. Acta, **50**, 379-392, 1986.
- Turekian K.K.; **Geochemical distribution of the elements.**, Mac Graw Hill: Encyclopedia of Science and Technology, vol. **4**, 627-630, 1971.
- Turner D.R., Whitfield M. et Dickson A.G.; **The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1atm pressure.**, Geochim. Cosmochim. Acta, **45**, 855-881, 1981.
- Uematsu M., Duce R.A. et Prospero J.M.; **Deposition of atmospheric mineral particles in the North Pacific Ocean**, J. of Atmos. Chem., **3**, 123-128, 1985.
- Vinogradov A.P.; **The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils**, 2nd ed., Consultants Bureau Inc.: New-York, 1984.
- Webber H.M. et Wilson A.L.; **The absorptiometric determination of silicon in water. Part IV: method for determining "reactive" silicon in power-station waters containing phosphate.**, Analyst, **89**, 632-641, 1964.
- Wedepohl K.H.; **Geochemistry**, Holt, Reinhart and Wilson Inc.: New-York, 1971.
- Weisel C.P., Duce R.A., Fasching J.L. et Heaton R.W.; **Estimates of the transport of trace metals from the ocean to the atmosphere.**, J. Geophys. Res., **89** n°D7, 11607-11618, décembre 1984.
- White J.R. et Driscoll C.T.; **Zinc cycling in acid adirondake lake.**, Environ. Sci. Technol., **21** n°2, 211-216, 1987.
- Whitfield M. et Turner D.R.; **Water-rock partition coefficients and**

**composition of seawater and river water., Nature, 278, 132-137,**  
mars 1979.

Whitfield M. et Turner D.R.; **Chemical speciation in tropical waters. A  
cautionary tale., The Science of Total Environment, 58, 9-35,**  
1986.

Williams P.T., Radojevic M. et Clarke A.G.; **Dissolution of trace metals  
from particles of industrial origin and its influence on the  
composition of rainwater., Atmos. Environ., 22, 1433-1442, juillet**  
1988.

Winchester J.W.; **Atmospheric transformations of trace metals: evidence  
for aerosol sulfur association with metals from soil minerals in  
eastern North America and the potential for solubilization of  
aluminium and iron before deposition from the atmosphere., NATO:  
Advanced Research Workshop; Control and Fate of Atmospheric Heavy  
Metals., 1988.**

Wollast R. et Chou L.; **Kinetic study of the dissolution of albite with  
a continuous flow-through fluidized bed reactor., Reidel Dordrecht:  
The Chemistry of Weathering; Drever J.I. Ed., 75-96, 1985.**

## **ANNEXES**

## **ANNEXE 1: RESULTATS BRUTS.**

### Conditions du prélèvement des pluies

P85	nuît du 21 au 22 octobre 1985
P186	nuît du 21 au 22 mars 1986
P286	matin du 7 avril 1986, de 5h30 à 9h30
P386	le 8 avril 1986, de 10h00 à 14h15
P486	le 8 avril 1986, de 15h40 à 17h00
P586	le 9 avril 1986, de 6h30 à 9h30
P686	le 9 avril 1986, de 21h30 à 1h00 le lendemain.
P786	le 18 avril 1986, de 5h à 6h
P187	le 22 octobre 1987, de 3h00 à 6h00
P287	le 22 octobre 1987, de 3h50 à 6h00
P387	le 29 octobre 1987, de 7h00 à 10h00
P487	le 29 octobre 1987, de 10h00 à 16h30
P587	le 29 octobre 1987, de 16h45 à 19h15



# Analyse élémentaire des pluies, résultats bruts ("-" signifie "<")

	P1_86	P2_86	P3_86	P4_86	P5_86	P6_86	P7_86	P_85	P1_87	P2_87	P3_87	P4_87	P5_87	Blanc_1	Blanc_2
<b>Dates</b>	22/03/86	7/04/86	8/04/86	8/04/86	9/04/86	9/04/86	18/04/86	22/10/85	22/10/87	22/10/87	29/10/87	29/10/87	29/10/87	6/11/87	
<b>Volume</b>	0.033	0.395	0.493	0.214	0.382	0.218	0.121	0.660	0.107	0.030	0.116	0.286	0.187	0.198	0.300
<b>pH</b>	4.03	6.88	6.55	5.76	4.61	4.39			6.30	6.08	5.84	4.94	4.63	4.50	

## Quantité d'élément insoluble (µg):

<b>Na</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Mg</b>	1.1	322	183	13	2.5	0.7	21	2.4	41	17.4	15.1	12.9	2.8	-0.2	-0.2
<b>Al</b>	3.5	680	470	89	12	3.2	94	20	135	88	93	95	24.7	-0.08	-0.08
<b>Si</b>	9.7	1580	1080	181	30	8.9	217	56	296	185	191	188	52	-0.11	-0.11
<b>P</b>	0.15	8.7	4.6	3.75	0.15	0.03	1.3	0.28	1.55	0.82	0.77	0.66	0.16	0.03	-0.02
<b>S</b>	0.43	6.08	3.5	0.74	0.36	0.25	2.03	1.22	1.39	0.86	0.6	0.71	0.18	0.65	0.17
<b>Cl</b>	2.89	1.85	1.81	-0.1	0.34	0.36	4.87	0.64	6.29	2.5	4.08	0.88	0.12	1.33	0.25
<b>K</b>	0.76	137	62	17.2	1.9	21.5	0.42	4.01	1.55	0.82	0.77	0.66	0.16	0.03	-0.02
<b>Ca</b>	0.42	173	94	4.64	0.39	12.4	0.26	6.48	16.7	9.4	8.70	2.69	0.41	0.143	-0.1
<b>Mn</b>	0.05	6.24	3.6	0.30	-0.04	0.04	0.47	0.24	1.07	0.49	0.56	0.43	0.09	-0.014	-0.014
<b>Fe</b>	2.4	520	303	45	7.4	2.3	59.5	11.7	94	49	46.6	48.3	11.7	-0.03	-0.03
<b>Cu</b>	0.045	1.15	0.85	0.11	0.05	0.012	0.65	0.07	0.25	0.06	0.089	0.047	0.016	10	0.011
<b>Zn</b>	0.084	8.4	3.95	0.24	-0.1	0.72	-0.05	0.3	2.64	0.49	0.52	0.229	0.098	-0.03	-0.03
<b>Pb</b>	0.032	9.5	6.4	0.42	0.07	-0.02	2.94	2.41	0.89	0.27	0.52	0.452	0.098	-0.015	-0.017

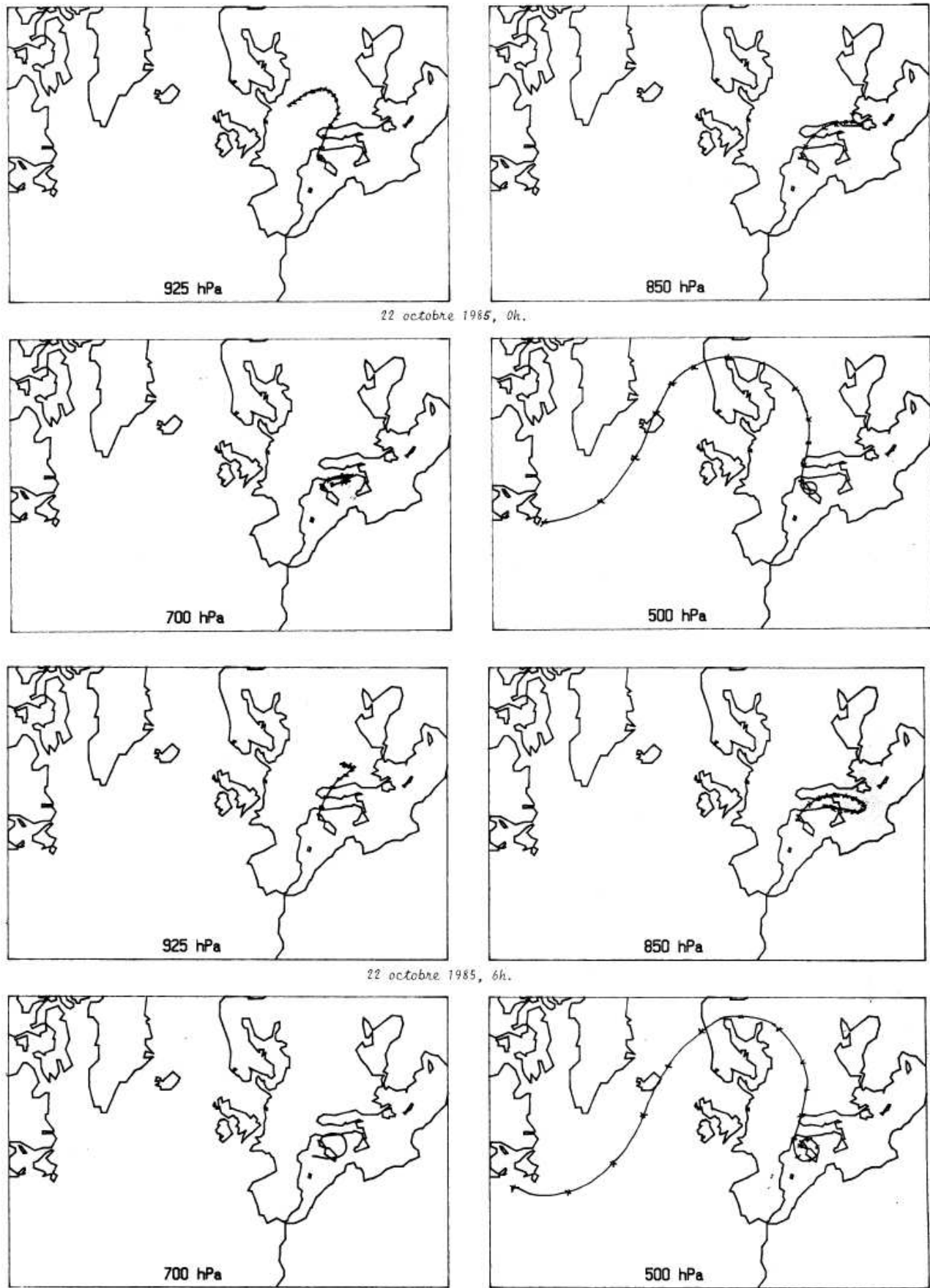
## Teneurs élémentaires en solution (µg/L):

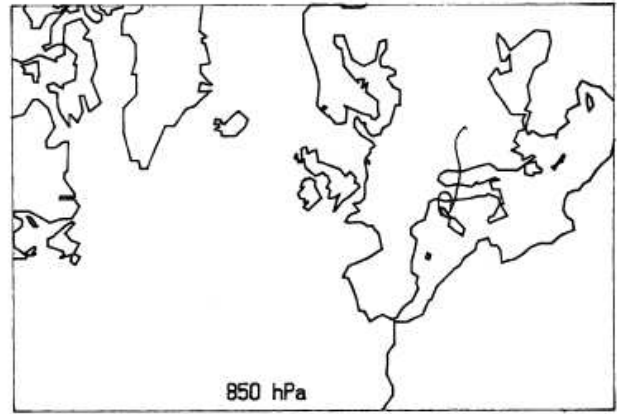
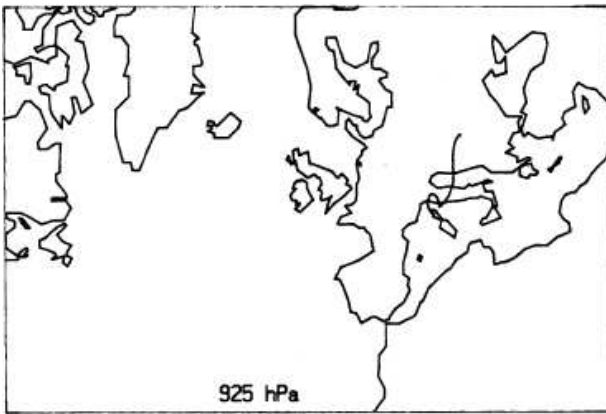
<b>Na</b>	37230	3586	386	1036	2138	6920	23678	1324	2568	2030	1613	2490	2101	7	0
<b>Mg</b>	5119	591	71	158	304	892	3548	160	408	445	435	339	263	4	5
<b>Al</b>	10	22	2	2	-1	-1	25	2	4	15	324	160	22	6	3
<b>Si</b>		170	94	233	75	75	132	12	44		87	140	33	30	8
<b>P</b>		6	5	11	3	3	16	-3	14	31		-3	-3	-2	-2
<b>S</b>	4969	2324	293	417	502	1417			1500	1740	635	875	561	0	0
<b>Cl</b>	80216	7800	1001	2375	4791	13000			6488	6027	2801	4715	3793	1276	0
<b>K</b>	1634	250	20	78	70	250	1079	127	446	1411	289	115	203	23	11
<b>Ca</b>	1860	4489	970	299	0	269	3989	112	2978		1535	495	158	40	40
<b>Mn</b>	4.1	12.4	3.9	1.4	-1	-1	13.4	-1	24.9	21.2	9.7	9.3	1.2	-1	-1
<b>Fe</b>	11.5	-1.5	1.8	3.4	4	2.3	25.1	4.1	8.1	24	227	95	23.3	3.2	1.5
<b>Cu</b>	6.1	-0.3	-0.3	-0.3	0.4	-0.4	3.5	-0.4	0.4	-0.4	0.4	-0.4	-0.4	-0.4	-0.4
<b>Zn</b>	158	4.6	2.9	13	26	16	371	9.3	80	7.1	19.2	7.2	8.4	1.6	0.2
<b>Pb</b>	16.8	1.5	-1.5	-1.5	3.8	-1.5	5.6	-1.5	-1.5	1.5	5.2	2.8	3.3	-1.5	-1.5

## Analyse ionique (µmol/L):

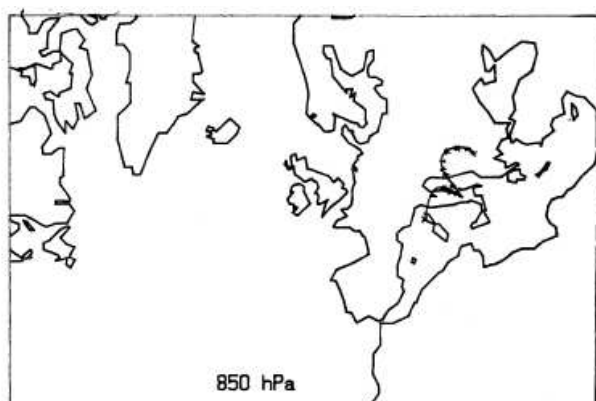
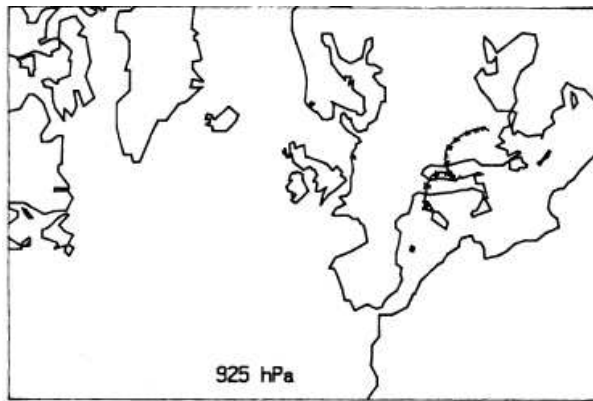
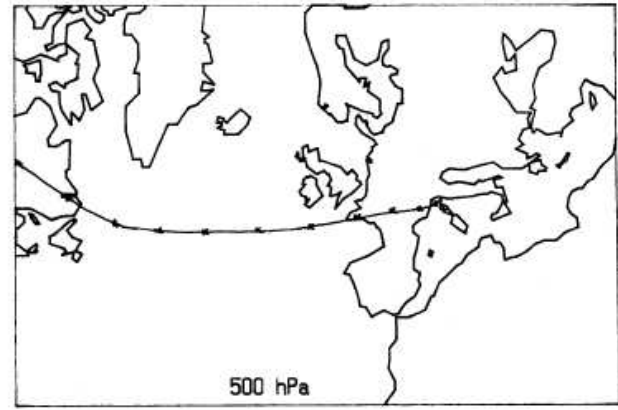
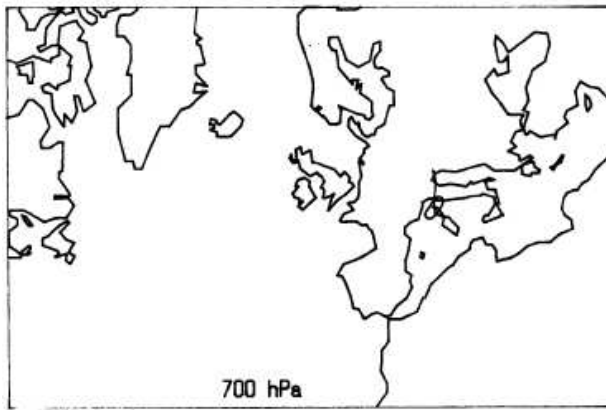
<b>[HCO3-]</b>	0	151.8	9	0	0				49.6		24.9	0	0	0	0
<b>[NO3-]</b>	96.6	33.1	6.8	9.4	13.2				55	63	23	24	15	0	0
<b>[NH4+]</b>	40.4	38.5	18.3	11.1	18.3	51	45.7		34.4		24.7	26.3	31.7	11	17.1

**ANNEXE 2: TRAJECTOIRES DES MASSES D'AIR.**

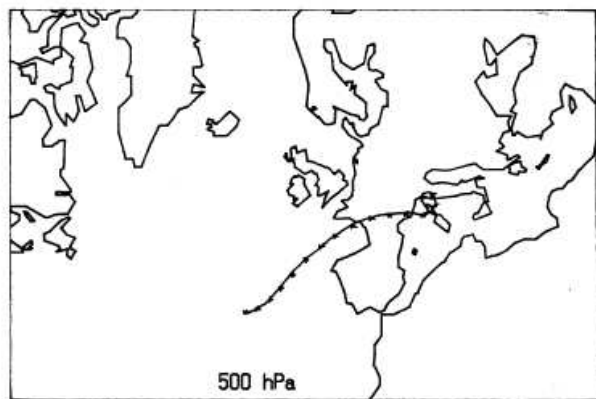
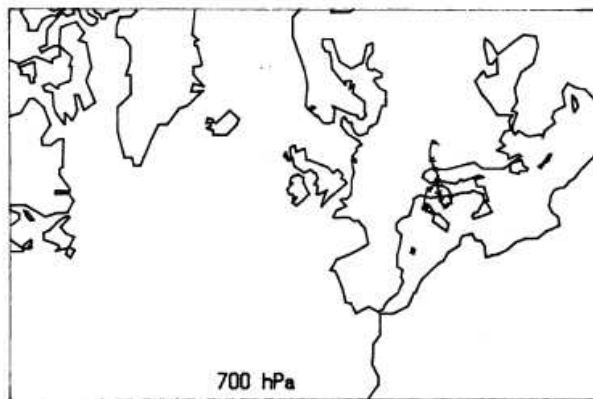


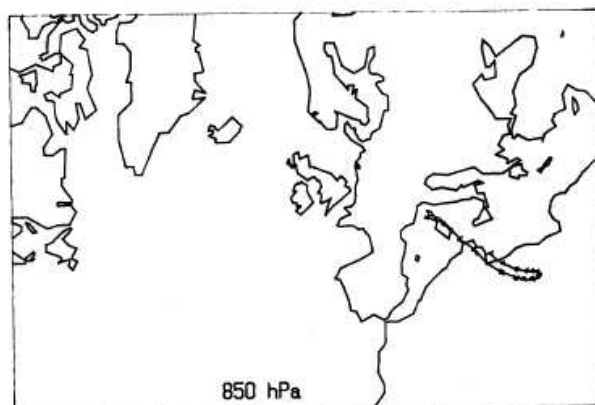
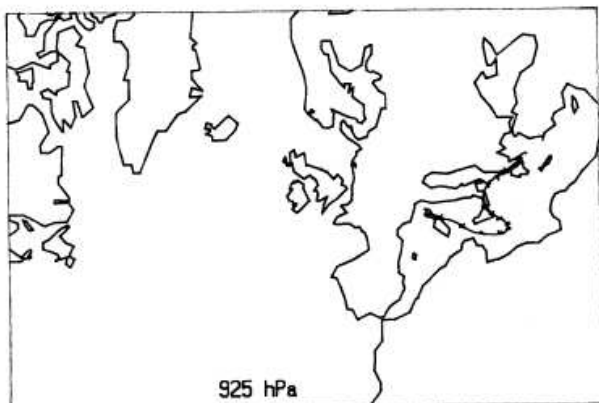


22 mars 1986, 0h

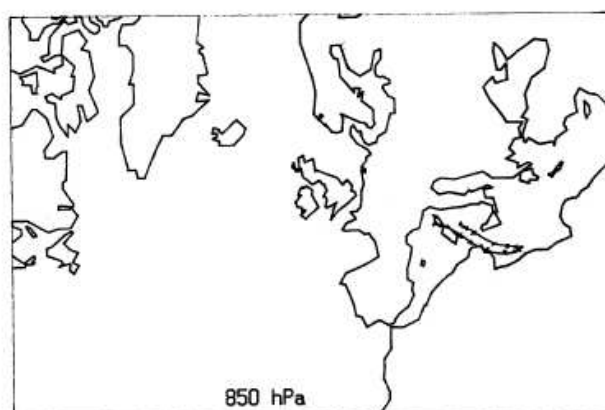
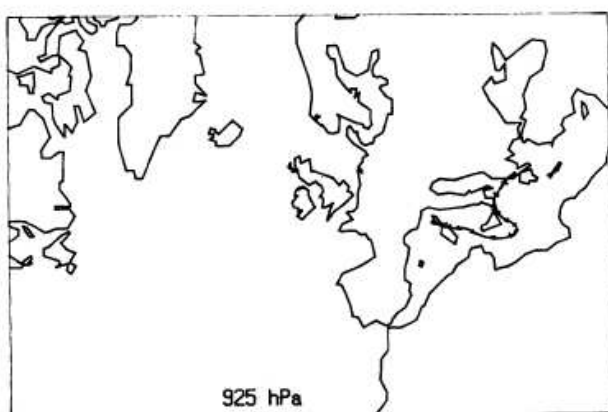
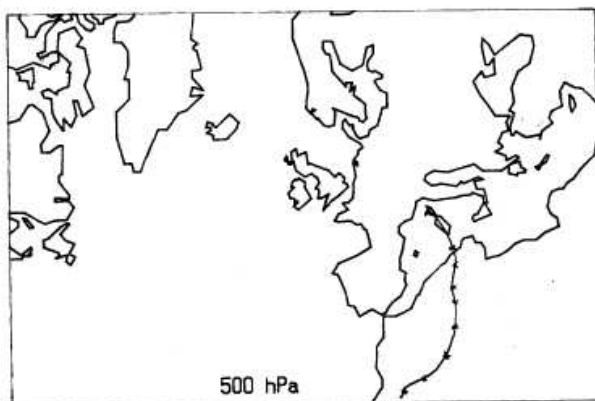
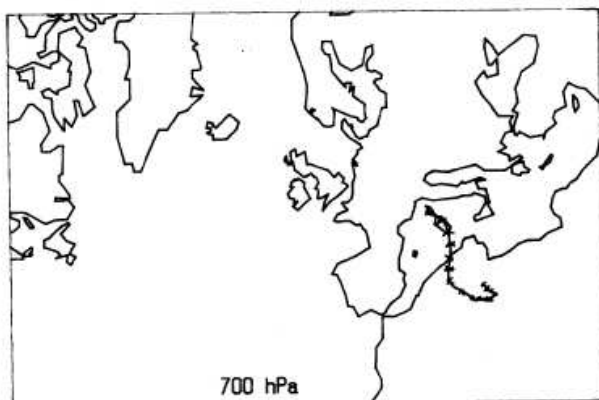


22 mars 1986, 6h.

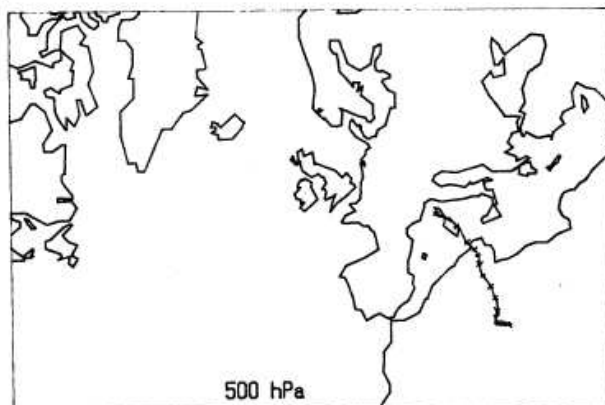
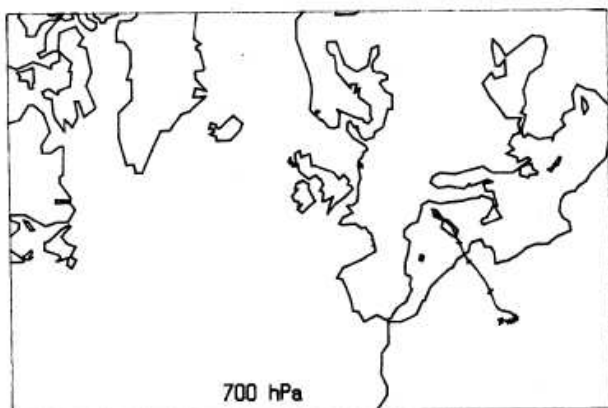


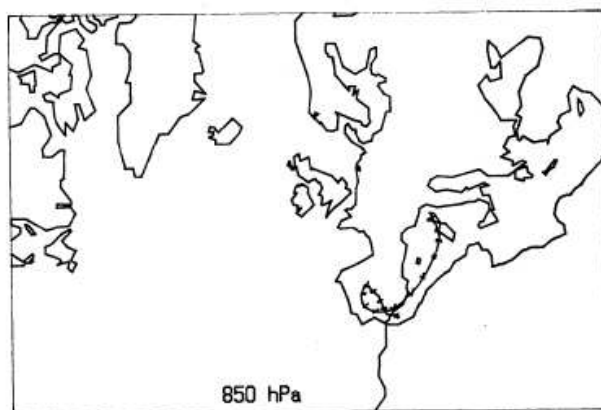
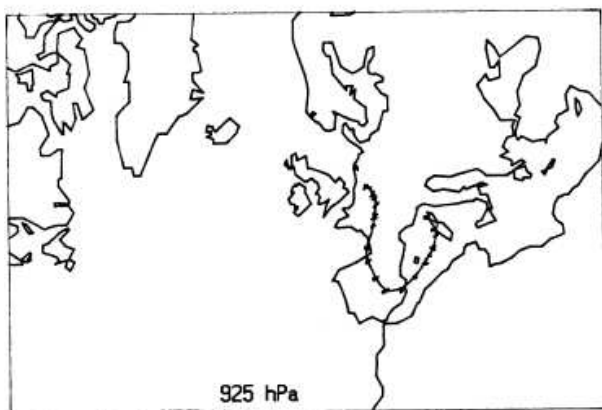


8 avril 1986, 6h.

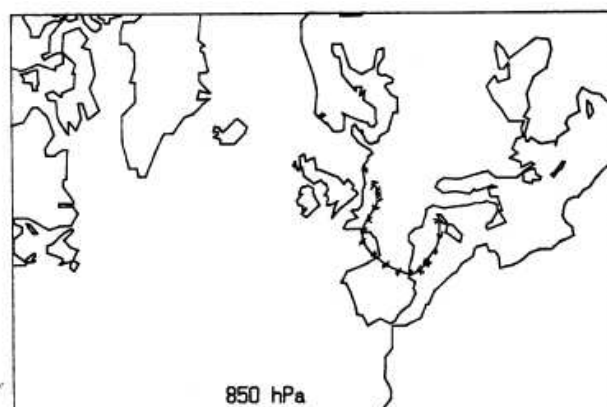
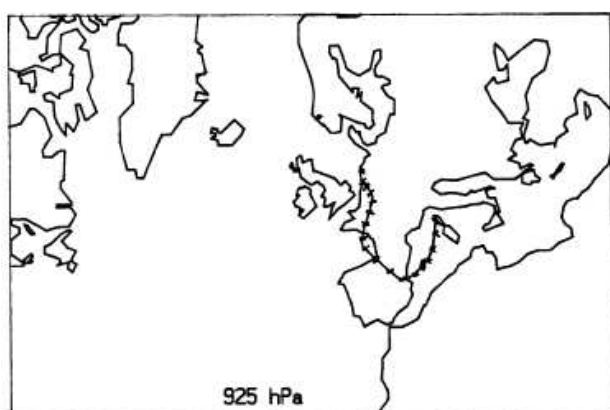
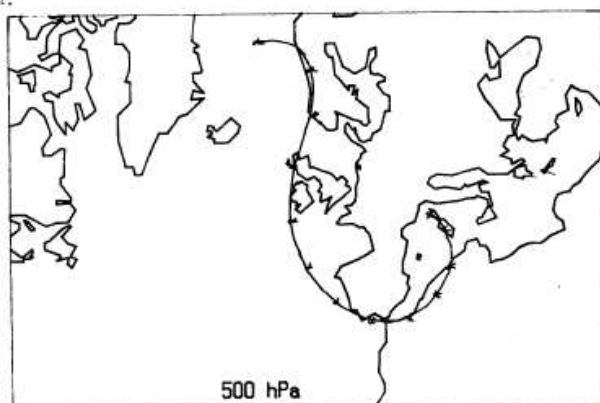
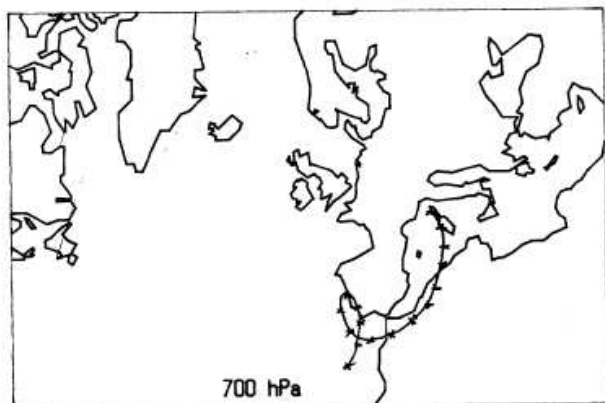


8 avril 1986, 12h.

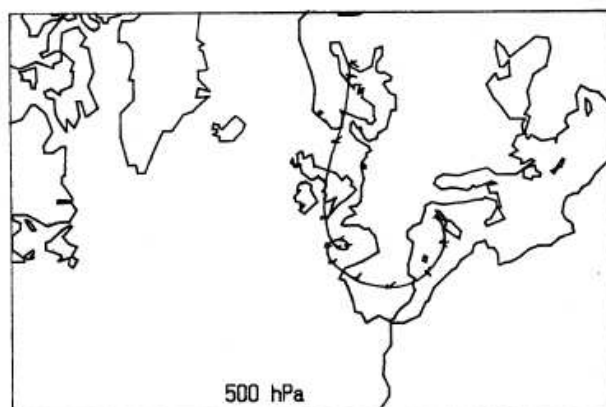
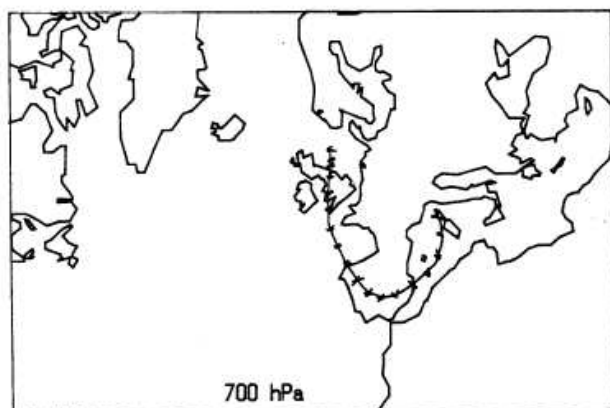


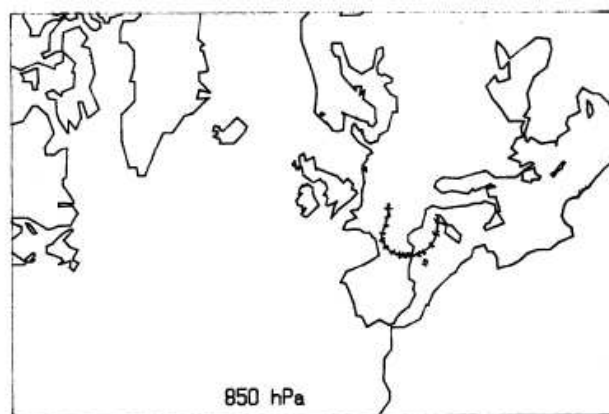
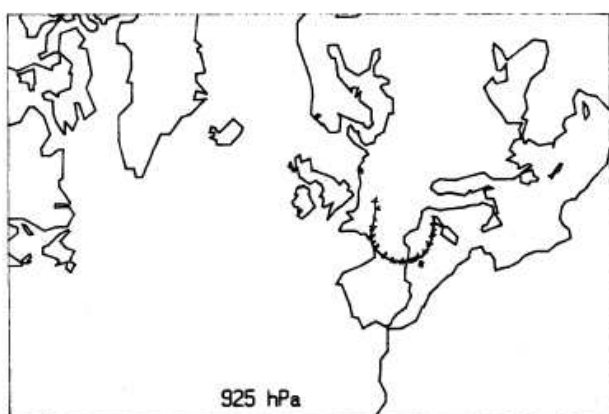


8 avril 1986, 18h.

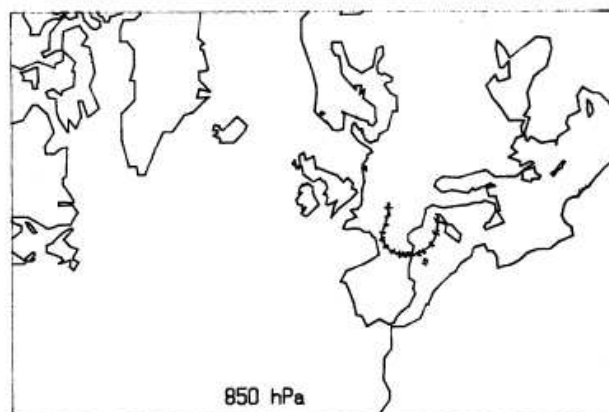
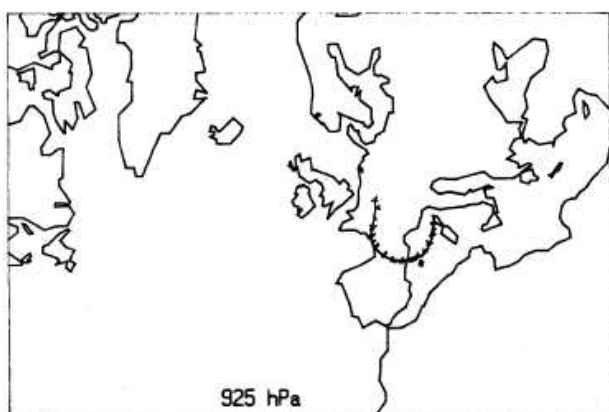
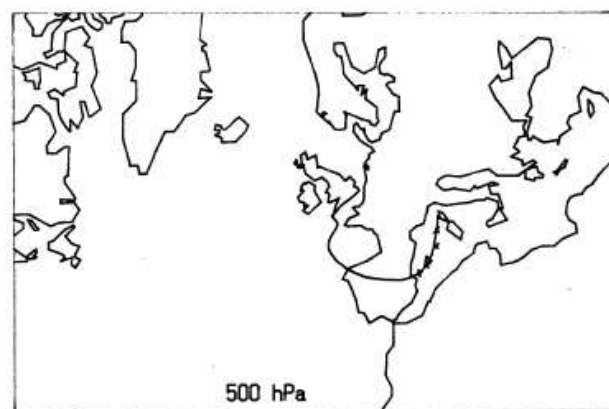
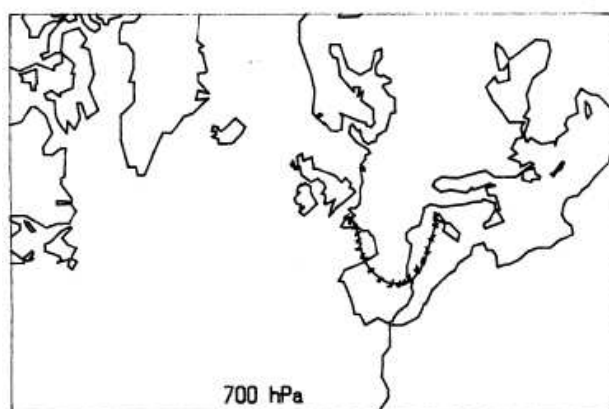


9 avril 1986, 6h.

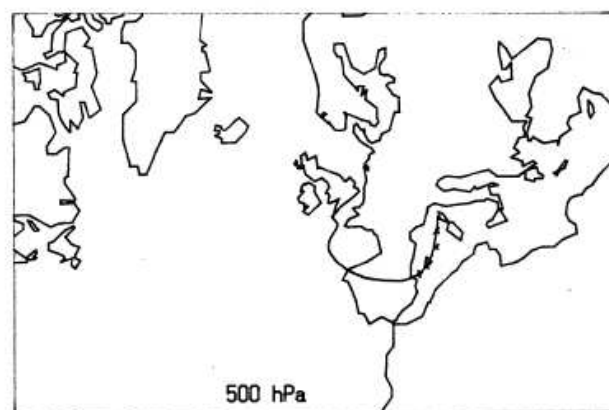
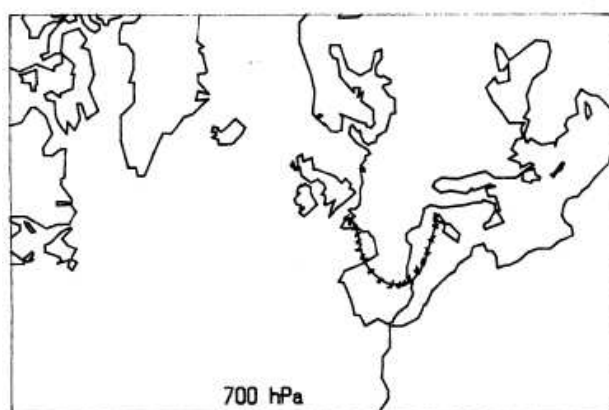


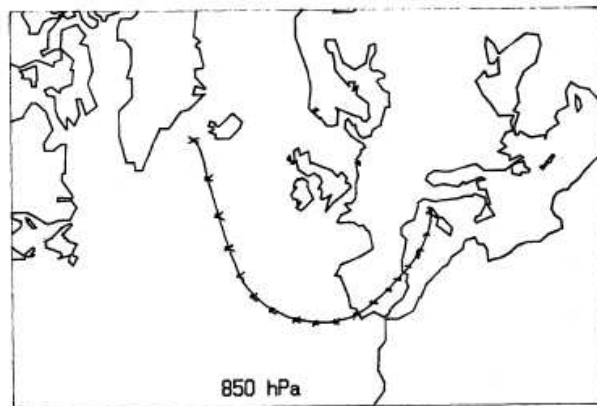
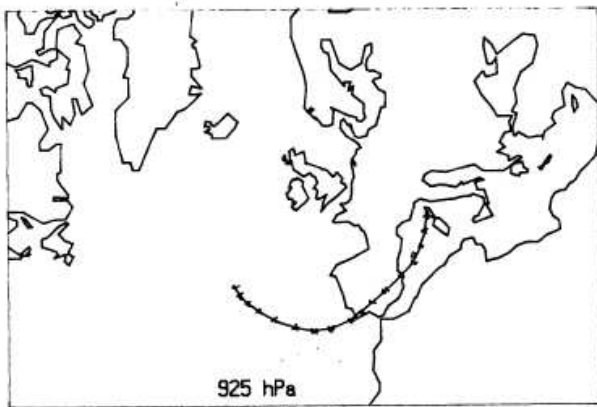


9 avril 1986, 12h.

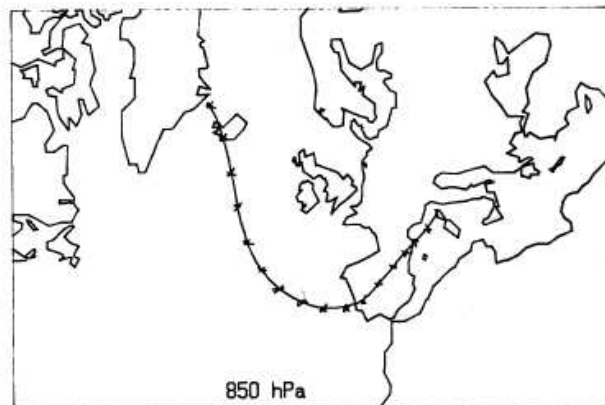
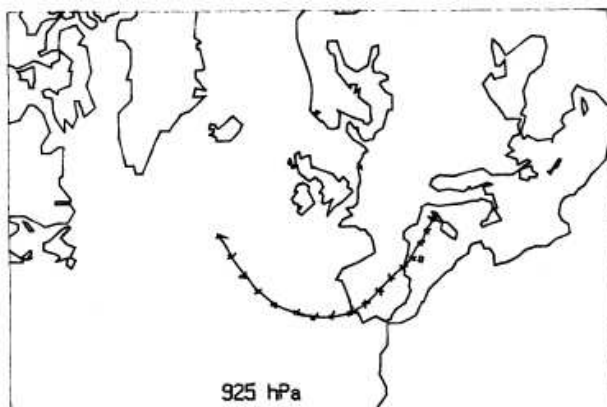
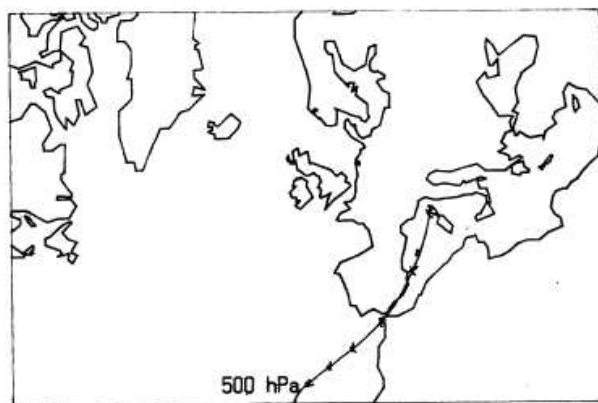
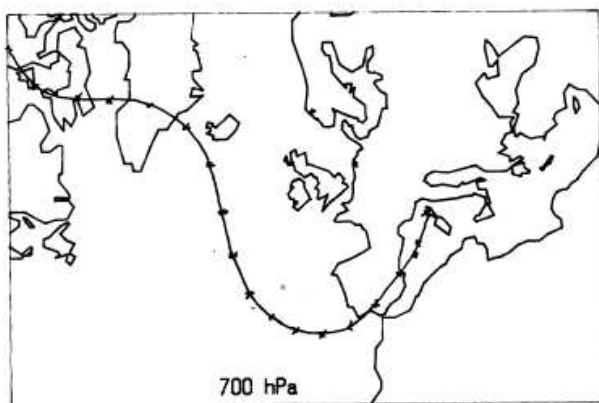


9 avril 1986, 12h.

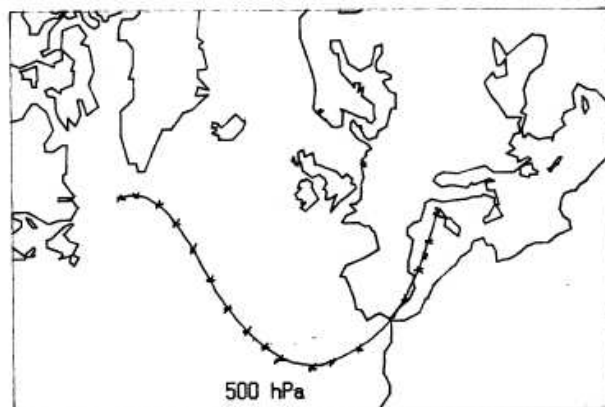
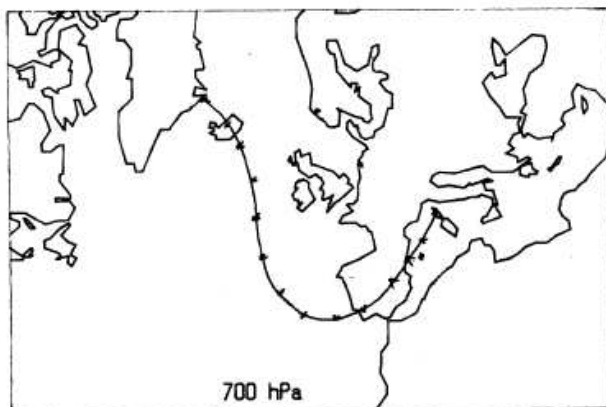




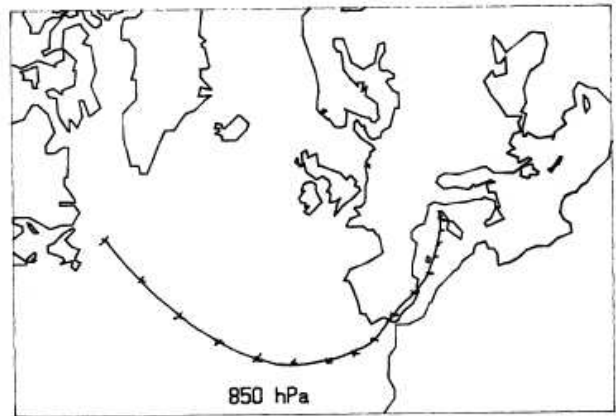
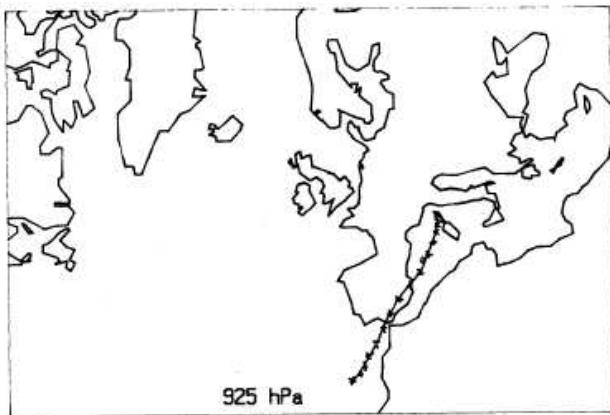
18 avril 1986, 0h.



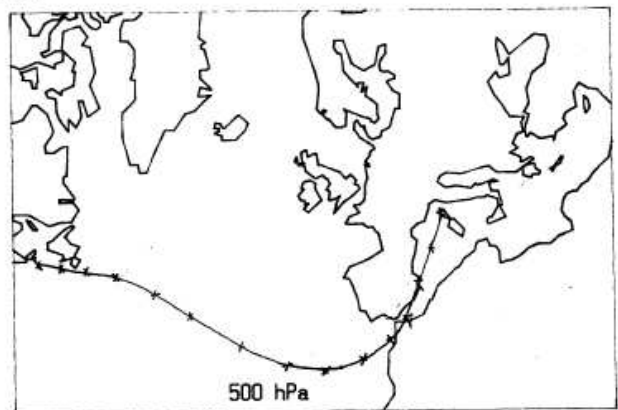
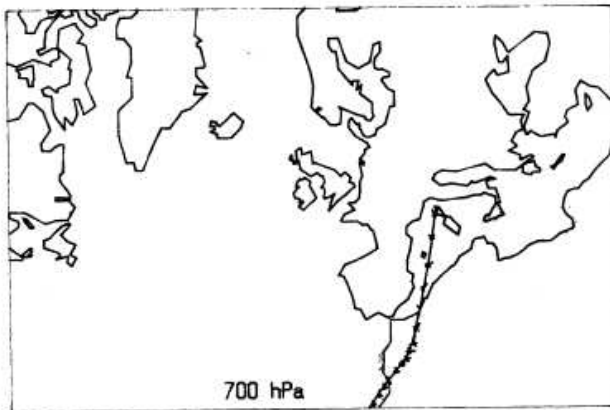
18 avril 1986, 6h.



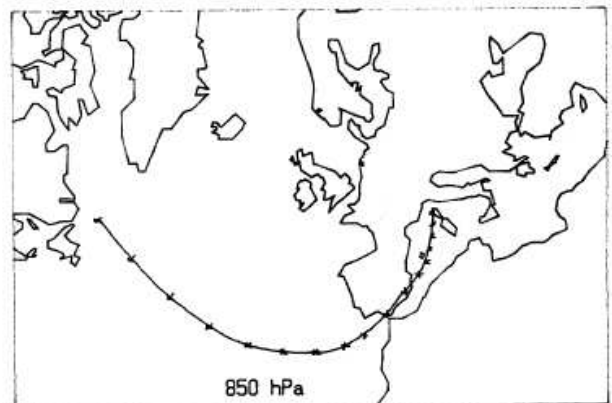
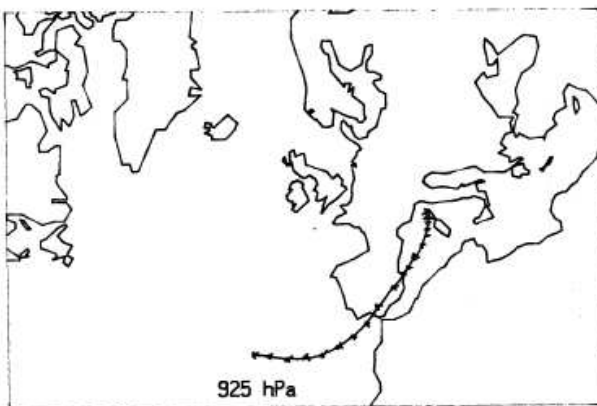




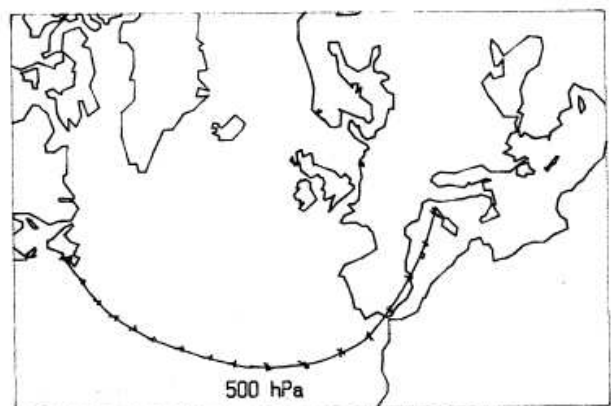
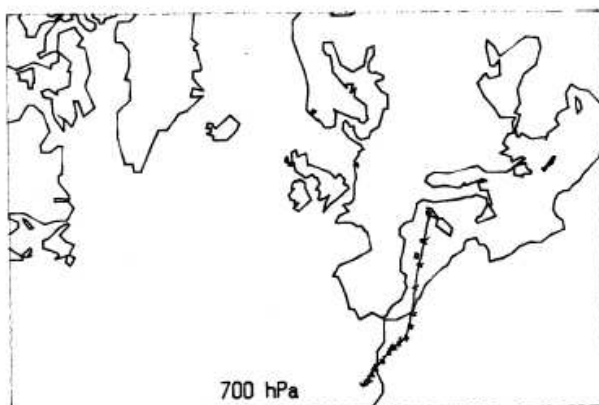
22 octobre 1987, 0h.



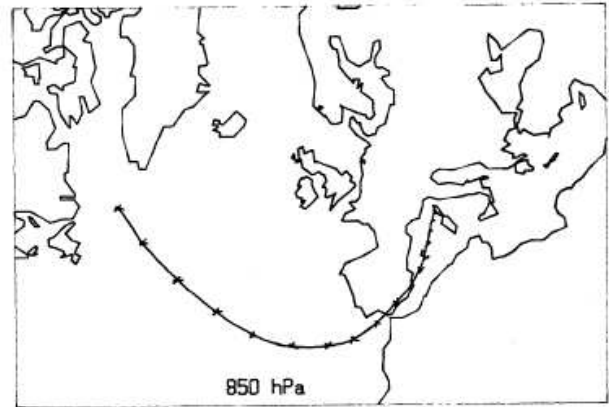
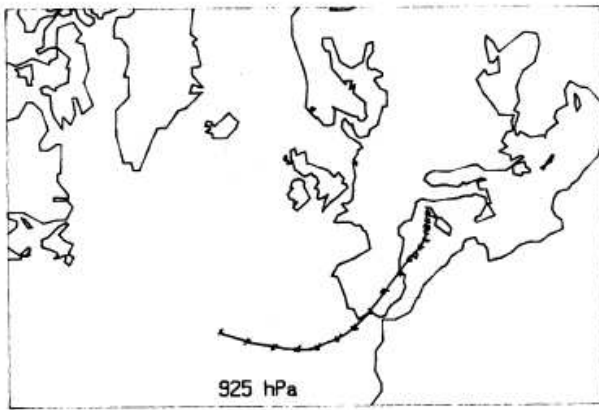
22 / 1



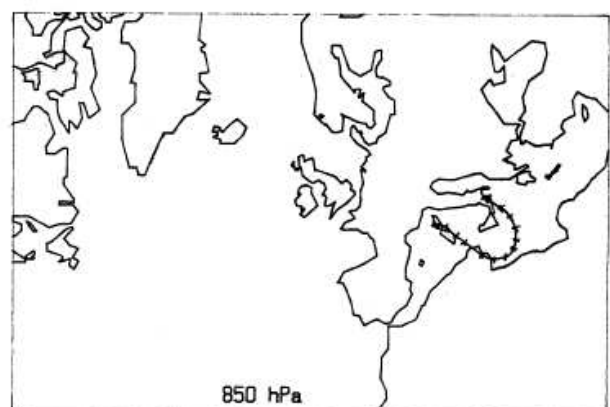
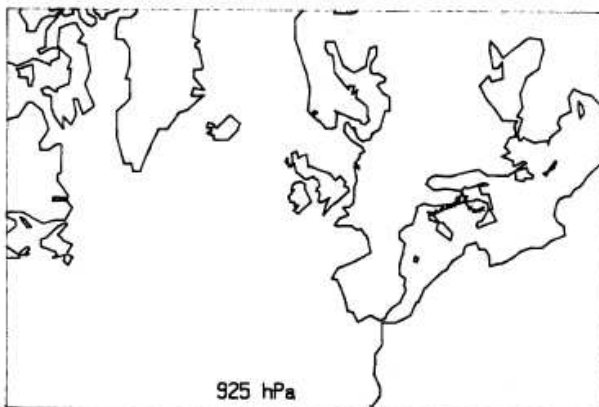
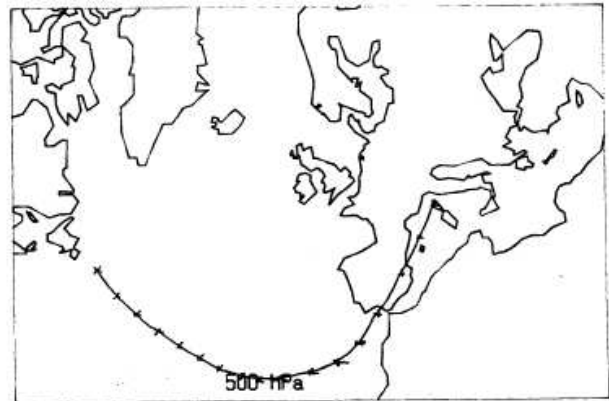
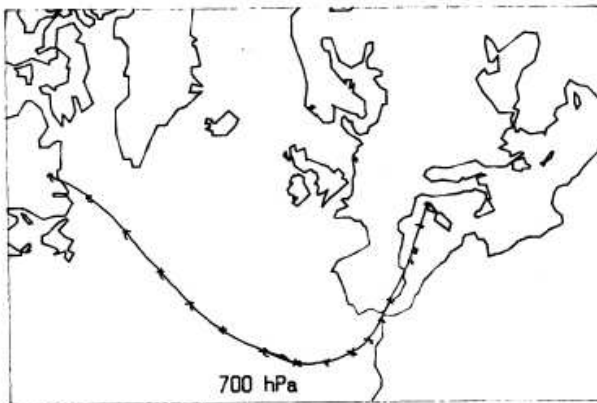
22 octobre 1987, 6h



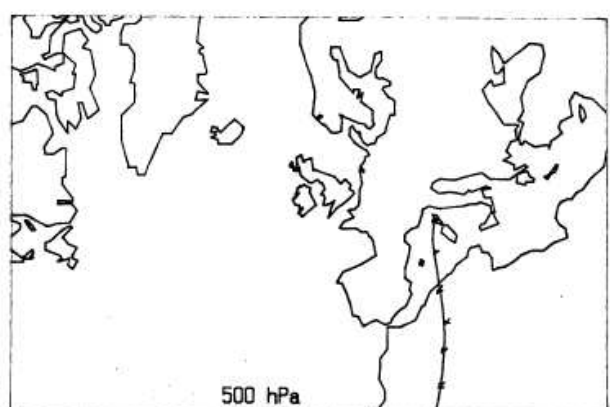
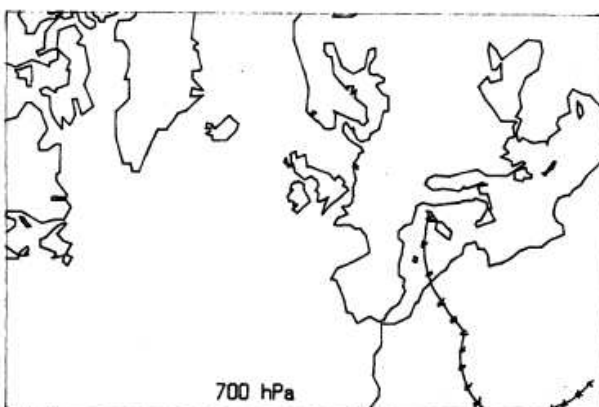


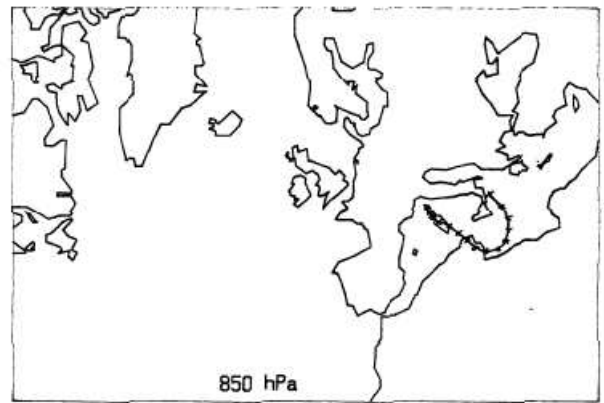
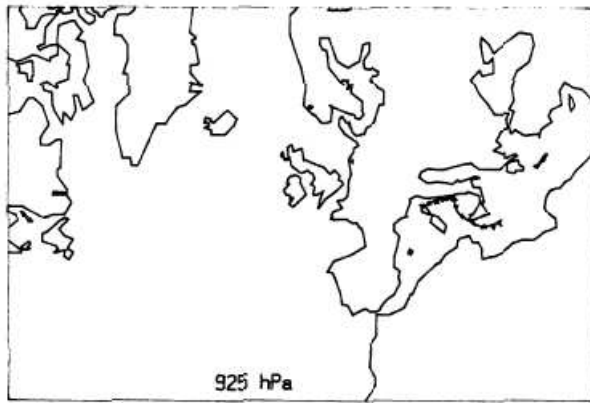


22 octobre 1987, 12h.

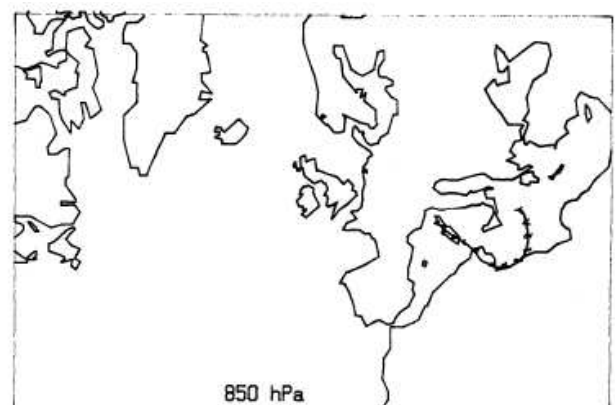
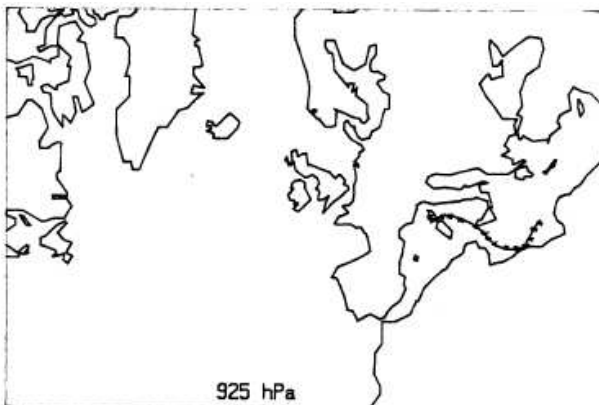
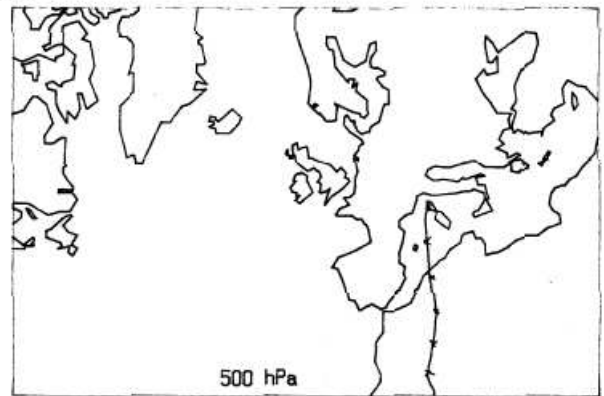
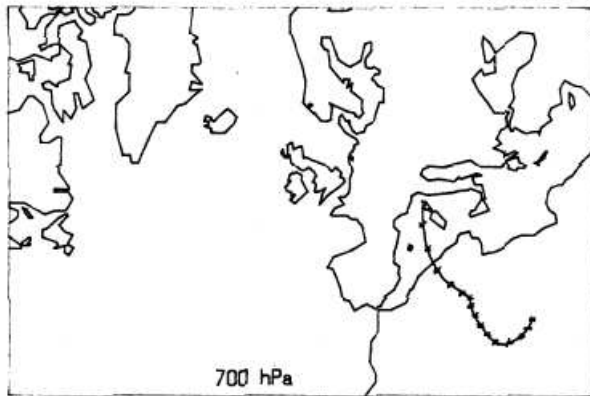


29 octobre 1987, 0h.

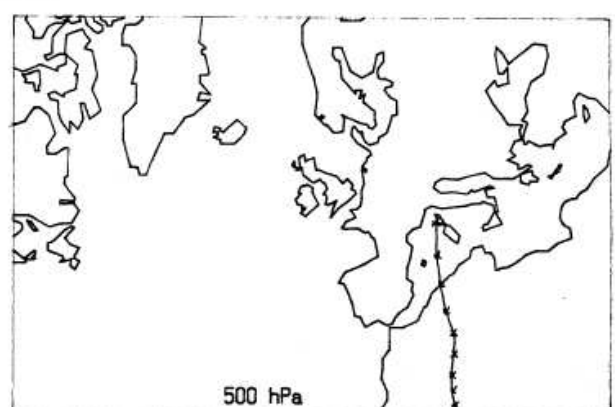
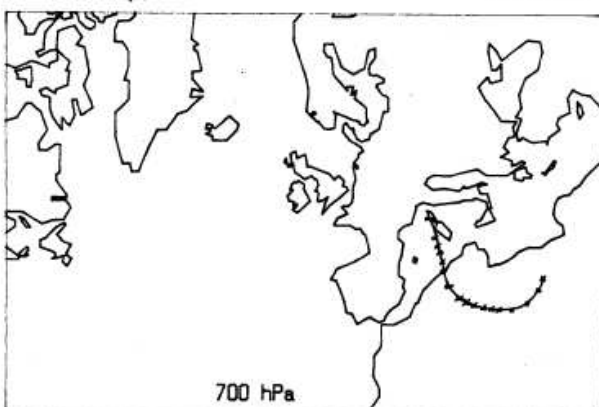


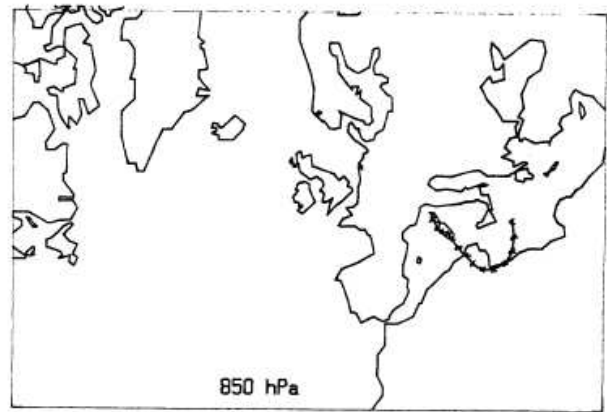
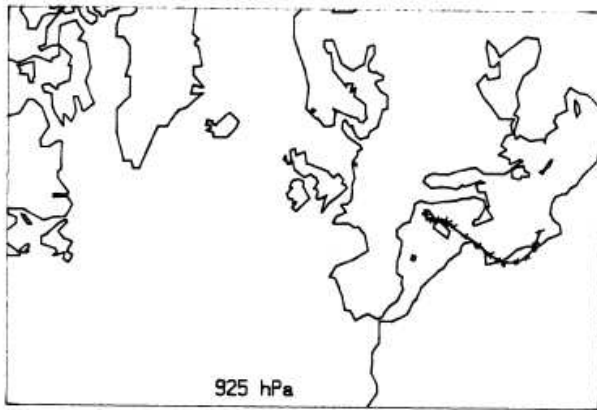


29 octobre 1987, 6h.

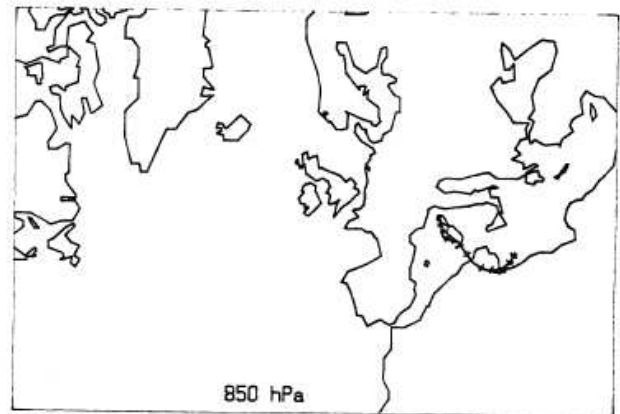
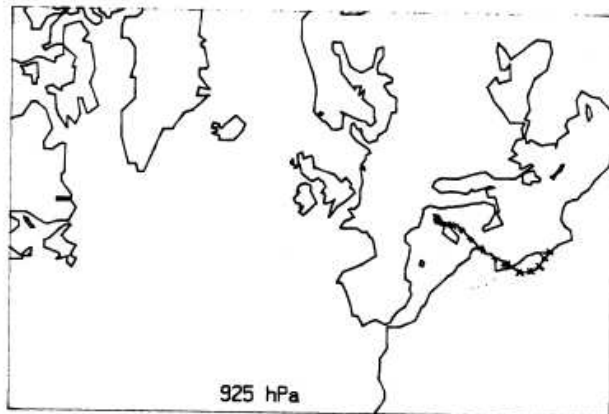
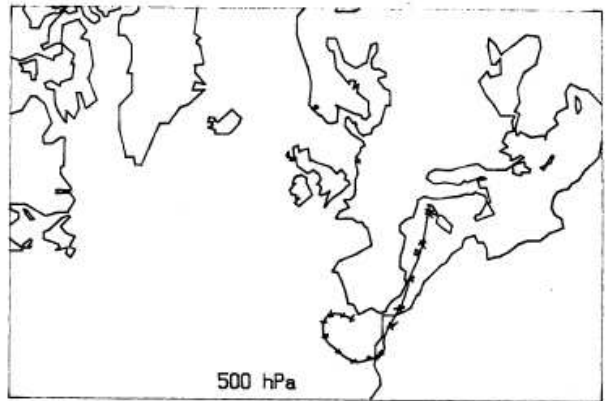
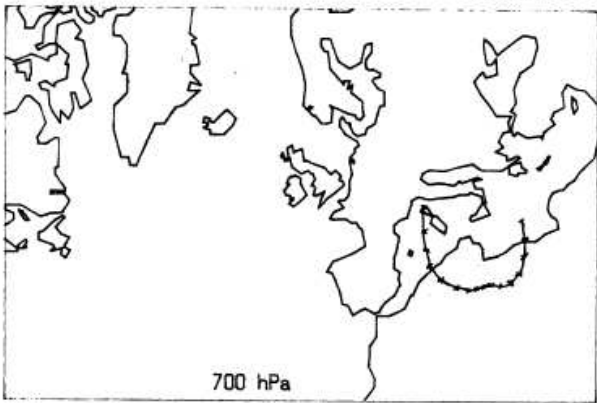


29 octobre 1987, 12h.

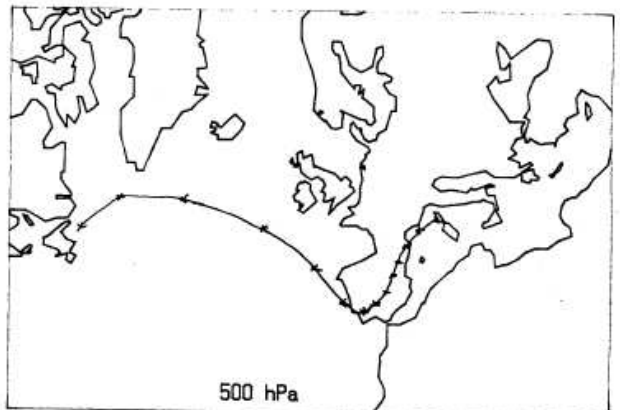
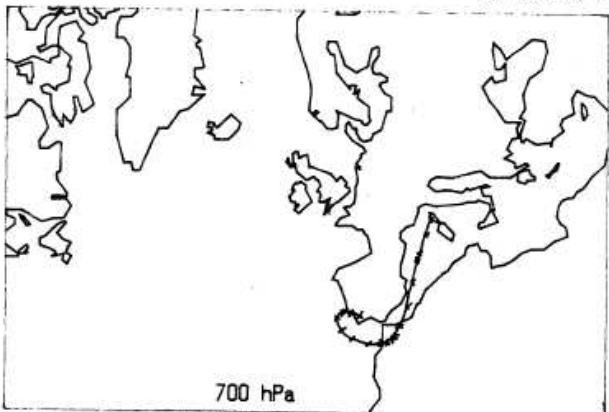


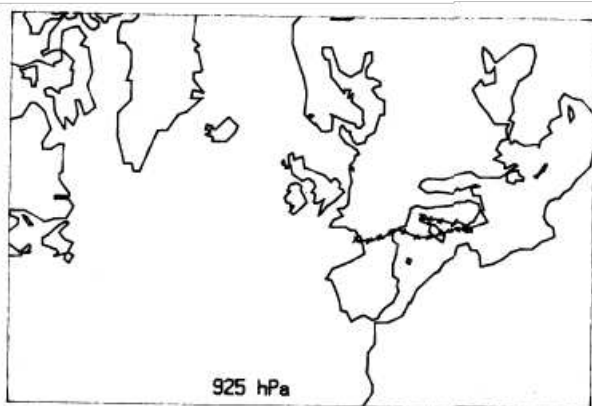


29 octobre 1987, 18h.

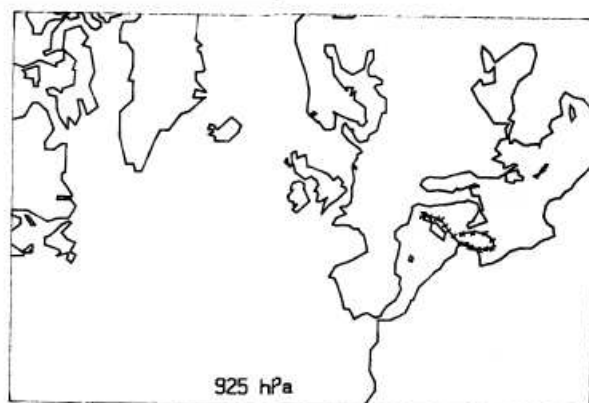


30 octobre 1987, 0h.

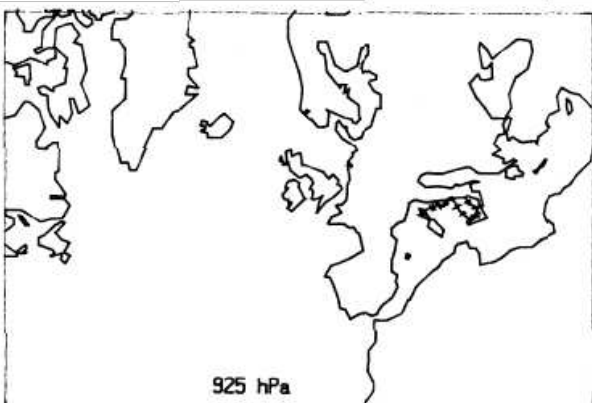
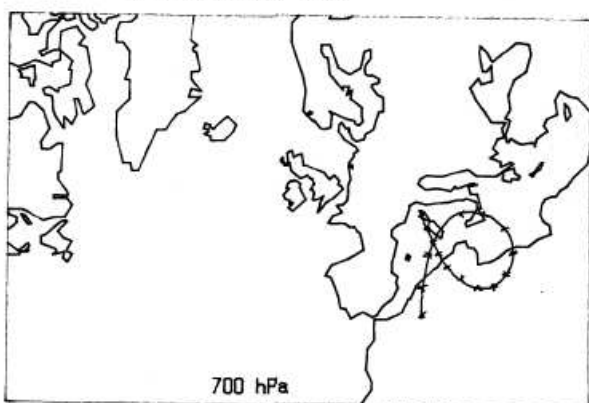
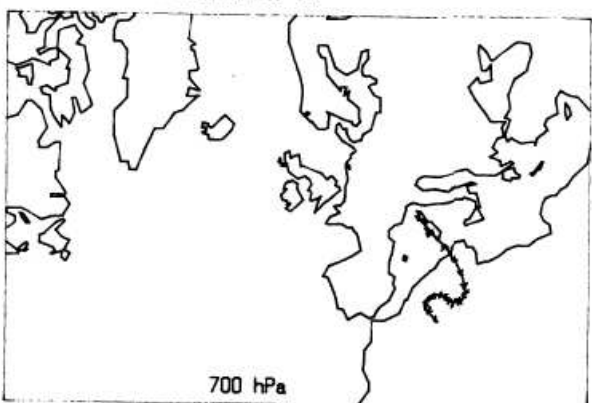




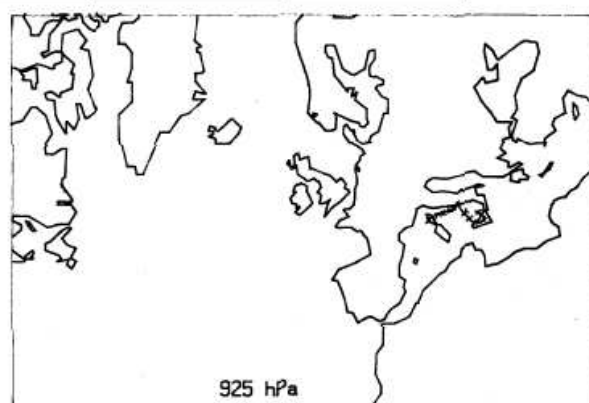
7 avril 1986, 0h.



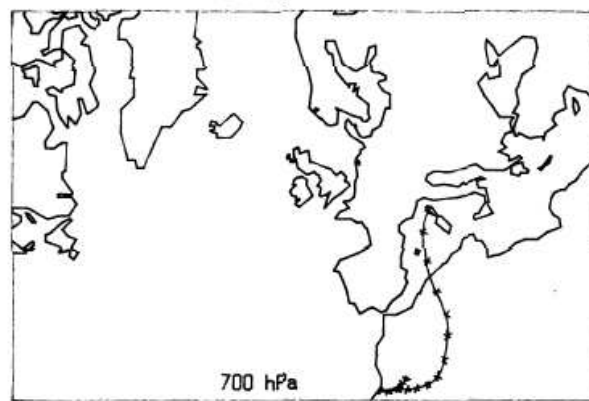
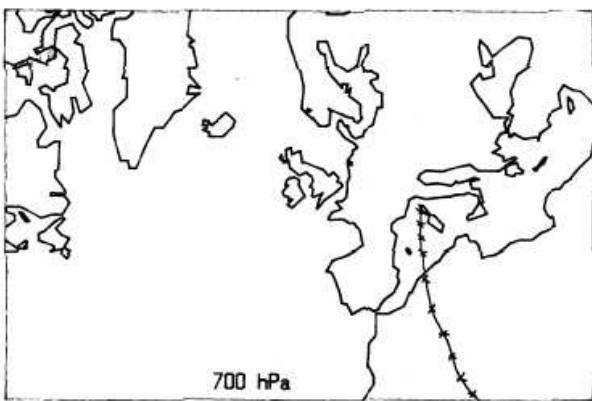
27 octobre 1987, 12h.



28 octobre 1987, 12h.



28 octobre 1987, 18h.



## TABLEAUX ET FIGURES

<b>Tableau 1:</b> Précipitations dans le monde.	13
<b>Tableau 2:</b> Méthodes chimiques d'analyse élémentaire	35
<b>Tableau 3:</b> Spectrométrie d'absorption atomique de flamme.	36
<b>Tableau 4a:</b> Absorption atomique en four graphite: conditions opératoires.	37
<b>Tableau 4b:</b> Absorption atomique en four graphite: conditions analytiques.	37
<b>Tableau 5:</b> Conditions d'analyse en spectrométrie de fluorescence X.	43
<b>Tableau 6:</b> Charge totale de matière admissible sur un filtre pour le dosage en couche mince.	43
<b>Tableau 7:</b> Dosage de l'insoluble en spectrométrie d'absorption atomique.	45
<b>Tableau 8:</b> Volumes d'eau récoltés et volumes théoriques tombés.	56
<b>Tableau 9:</b> Concentrations élémentaires dans les pluies.	57
<b>Tableau 10:</b> Quantités d'éléments abattues par chaque pluie.	60
<b>Tableau 11:</b> Modèles retenus pour les sources marines et crustales.	68
<b>Tableau 12a:</b> Facteurs d'enrichissement marin.	70
<b>Tableau 12b:</b> Incertitude sur la part non marine des éléments.	70
<b>Tableau 13a:</b> Facteurs d'enrichissement crustal.	71
<b>Tableau 13b:</b> Incertitude sur la part non crustale des éléments.	71
<b>Tableau 14a:</b> Facteurs d'enrichissement crustal sur la part non marine des éléments.	73
<b>Tableau 14b:</b> Incertitudes sur les facteurs d'enrichissement du tableau 14a.	73

<b>Tableau 15:</b> "Scavenging ratio" calculés pour une pluie convective.	82
<b>Tableau 16:</b> Balances ioniques des pluies.	86
<b>Tableau 17:</b> Balances ioniques médianes (totale et non marine).	88
<b>Tableau 18:</b> Valeurs des pX élémentaires dans les pluies et valeurs de $pAl^{3+}$ calculées	100
<b>Tableau 19:</b> Solubilité des éléments en pourcentage.	109
<b>Tableau 20:</b> Solubilité des parts non marines de Mg et K.	121

---

<b>Figure 1:</b> Situation du site de prélèvement.	21
<b>Figure 2:</b> Dispositif pour l'analyse des ions bicarbonate.	31
<b>Figure 3:</b> Courbes d'intercalibration A.A/Polarographie.	40
<b>Figure 4:</b> Dispositif pour l'analyse par spectrométrie de fluorescence X.	42
<b>Figure 5:</b> Rapport des pressions de vapeur saturante d'une goutte d'eau sur la pression de vapeur saturante d'un plan d'eau en fonction du diamètre de cette goutte.	50
<b>Figure 6:</b> "Scavenging ratio" publiés dans la littérature (Slinn, 1983).	63
<b>Figure 7:</b> Flux d'une pluie en fonction du temps.	54
<b>Figures 8a,b,c,d,e,f,g:</b> Concentrations de Na, Al, Si, P, Mn, Fe, Cu, Pb dans les pluies collectées.	58
<b>Figures 9a,b,c,d,e,f,g:</b> Flux de Na, Al, Si, P, Mn, Fe, Cu, Pb au cours de chaque évènement pluvieux collecté.	59
<b>Figure 10:</b> Médiane des concentrations atmosphériques en fonction de la médiane des concentrations dans les pluies.	78
<b>Figure 11:</b> Médiane des concentrations atmosphériques en fonction de la médiane des flux de retombées totales.	80
<b>Figure 12:</b> Trajectographie des masses d'air associées à la pluie P 85.	81

<b>Figure 13:</b> Concentrations atmosphériques de l'aluminium, du soufre et du zinc dans l'air, par pas de 12h, lors de l'arrivée d'un front saharien le 6 avril 1986.	83
<b>Figure 14:</b> Trajectographie associée à la pluie P286.	84
<b>Figure 15:</b> Evolution des concentrations atmosphériques en aérosols (Al, S, Zn) pendant le passage du front saharien du 6 avril 1986.	84
<b>Figure 16:</b> Conductivité calculée à l'aide des balances ioniques en fonction de la conductivité mesurée des pluies collectés.	87
<b>Figure 17:</b> Balance ionique médiane.	88
<b>Figure 18:</b> Balances ioniques des pluies collectées.	89
<b>Figure 19:</b> Balances ioniques des parts non marines des pluies collectées.	93
<b>Figure 20:</b> Solubilité du phosphore en fonction du pH.	111
<b>Figure 21:</b> pFe en fonction du pH des pluies.	113
<b>Figure 22:</b> $pAl^{3+}$ en fonction du pH des pluies.	115
<b>Figure 23:</b> pourcentage de plomb, zinc et cuivre solubles en fonction du pH.	117
<b>Figure 24:</b> pourcentage du phosphore non crustal (phosphore en excès) en fonction du pourcentage de phosphore soluble.	122
<b>Figure 25:</b> pourcentage de manganèse soluble en fonction du pH des pluies. Facteurs d'enrichissement crustal des pluies en fonction du pH.	122
<b>Figure 26:</b> pourcentage du manganèse non crustal (manganèse en excès) en fonction du pourcentage de manganèse soluble.	123

